Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND, 2. HEFT

MIT 21 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 16. AUGUST 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München. J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 183 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Specker, H., E. Jackwerth und H. G. Kloppenburg, Untersuchungen zur Extraktion von Quecksilberhalogeniden mit Tributylphosphat. Mit 5 Textabbildungen . . . 81

Korkisch, J., and G. E. Janauer, Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Hexavalent Uranium. With 4 Figures in the Text 85

Beyermann, K., Zur colorimetrischen Bestimmung von Rheniumspuren. Mit 3 Textabbildungen 91

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part I. The Acid-Base Properties of Solochrome Black P. V. With 7 Figures in the Text 108

Kolšek, J., M. Perpar und V. Raznožnik, Zur Farbreaktion der Naphthole und Naphtholsulfosäuren mit 4-Aminoantipyrin. Mit 2 Textabbildungen 119

Kraljić, I., Decomposition of Hexacyanoferrate(II) in Analysis. Part VI. Catalytic Method for the Detection of Silver 123

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Untersuchungen zur Extraktion von Quecksilberhalogeniden mit Tributylphosphat

Von

H. Specker, E. Jackwerth und H. G. Kloppenburg

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. April 1961)

In einer früheren Mitteilung[2] berichteten wir über die fraktionierte Extraktion von Jodid, Bromid und Chlorid aus wäßriger Lösung mit einer Lösung von Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat. Bei diesen zunächst orientierenden Versuchen enthielten die wäßrigen Phasen Lithium als Kation. Durch konduktometrische Indizierung läßt sich feststellen, daß in diesem System nacheinander Jodid, Bromid und Chlorid extrahiert werden. Die in dieser Mitteilung von uns in Aussicht gestellte Möglichkeit einer einfachen und genauen quantitativen Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander konnten wir in Fortführung der früheren Versuche noch nicht erreichen. Im folgenden wird über weitere Untersuchungen zum Verteilungsverhalten von Quecksilberhalogeniden und Halogenomercuraten sowie über die Bildung von gemischten Halogenomercuraten in Tributylphosphat berichtet.

a) Die Zusammensetzung extrahierter Quecksilberhalogenide

Quecksilber(II)-ionen werden aus jodidhaltiger wäßriger Lösung von Tributylphosphat oder höheren Ketonen quantitativ als HgJ_2 oder $[HgJ_3]^-$ extrahiert. Darüber wurde von uns bereits ausführlich berichtet[1]. Wegen des sehr hohen Verteilungskoeffizienten beider Verbindungen läßt sich diese Reaktion für eine quantitative Quecksilberbestimmung auswerten[1]. Derselbe Extraktionsmechanismus liegt bei der Ausschüttelung von Quecksilber(II)-ionen aus bromidhaltiger wäßriger Lösung vor. Versetzt man eine Lösung von Quecksilber(II)-nitrat sukzessive mit einer Bromidlösung, dann wird zunächst Quecksilber(II)-bromid extrahiert; wird das Molverhältnis $Hg:Br = 1:2$ überschritten, geht die Verbindung $HgBr_3^-$ in die organische Phase. Während des gesamten Extraktionsverlaufes wird bis zum Verhältnis 1:3 das Bromid quantitativ extrahiert. Anders dagegen verhält sich die Extraktion der Chloridionen

mit Quecksilber(II)-nitrat. Bei der Zugabe von Chloridionen wird bis zur $HgCl_2$-Stufe Chlorid quantitativ extrahiert; bei weiterer Zugabe tritt keine weitere Extraktion von Chloridionen ein, d. h. es wird zum Unterschied zur Jodid- und Bromidextraktion keine merkliche Menge Trichloromercurat ausgeschüttelt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 zusammengestellt.

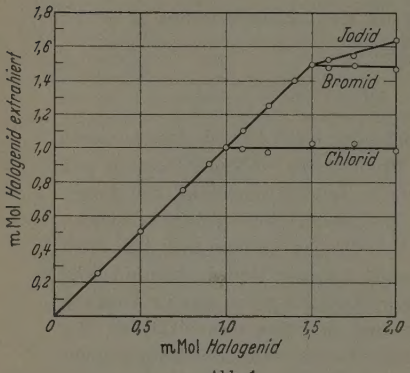


Abb. 1

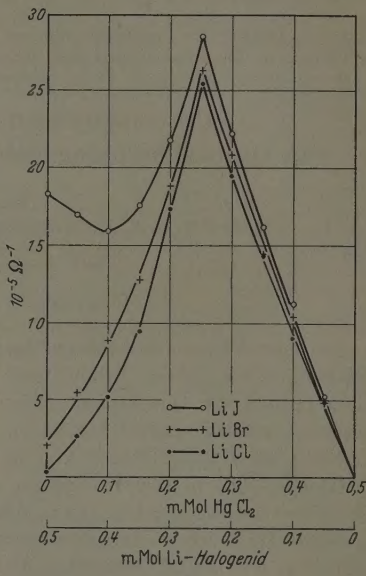


Abb. 2

Abb. 1. Extraktion der Halogenide mit Tributylphosphat in Gegenwart von zweiwertigem Quecksilber. Vorgelegt wurden 0,5 mMol Quecksilber(II)-nitrat

Abb. 2. Lithiumhalogenid und Quecksilber(II)-chlorid in kontinuierlicher Variation

b) Die Bildung von gemischten Halogenomercuraten in Tributylphosphat

Zur Aufklärung der Zusammensetzung und des Verteilungsverhaltens von gemischten Halogenomercuraten haben wir zunächst die Bildung dieser Verbindungen in reinem Tributylphosphat untersucht. Dazu wurden frisch hergestellte 0,1 m Lösungen von LiCl, LiBr und LiJ mit 0,1 m Lösungen von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 unter den Bedingungen des Jobschen Verfahrens zusammengegeben und die Leitfähigkeiten gemessen. Die Versuchsreihen waren demnach:

$HgCl_2 + LiCl$, $HgCl_2 + LiBr$, $HgCl_2 + LiJ$;

$HgBr_2 + LiCl$, $HgBr_2 + LiBr$, $HgBr_2 + LiJ$;

$HgJ_2 + LiCl$, $HgJ_2 + LiBr$, $HgJ_2 + LiJ$.

In den Abb. 2—4 ist die Stöchiometrie der einzelnen Verbindungen nach dem Jobschen Verfahren dargestellt. In allen 9 Fällen liegt das

Maximum der Leitfähigkeit bei dem Molverhältnis HgX_2:LiY = 1:1; daraus ergeben sich in Tributylphosphat die Verbindungen:

$LiHgCl_3$, $LiHgCl_2Br$, $LiHgCl_2J$;

$LiHgBr_2Cl$, $LiHgBr_3$, $LiHgBr_2J$;

$LiHgJ_2Cl$, $LiHgJ_2Br$, $LiHgJ_3$.

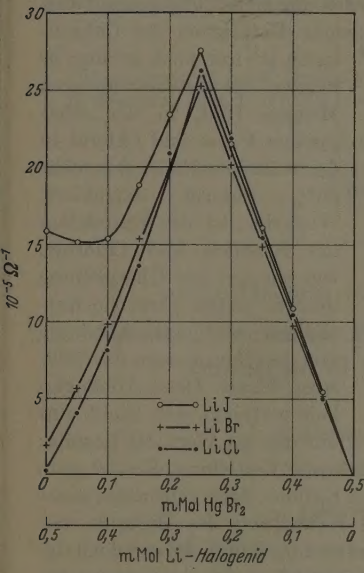


Abb. 3. Lithiumhalogenid und Quecksilber(II)-bromid in kontinuierlicher Variation

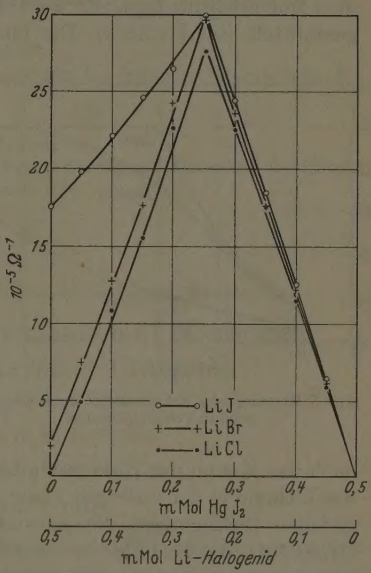


Abb. 4. Lithiumhalogenid und Quecksilber(II)-jodid in kontinuierlicher Variation

Die bei der Zugabe von LiJ zu $HgCl_2$ und $HgBr_2$ zuerst beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit beruht wahrscheinlich auf einer in diesen Variationsreihen stattfindenden Umsetzung, etwa nach der Gleichung $HgCl_2 + J^- = HgJCl + Cl^-$. Darauf werden wir später in einer präparativen Arbeit an anderer Stelle noch zurückkommen. Bemerkenswert ist, daß sich in Tributylphosphat Trichloromercurat etwa in demselben Ausmaße bildet wie Tribromo- und Trijodomercurat, während es aus wäßriger Lösung mit Tributylphosphat nicht in merklichen Mengen extrahiert wird (siehe oben).

c) Die Extraktion von Jodid, Bromid und Chlorid aus wäßriger Lösung mit Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat

Wie in einer orientierenden Untersuchung zur fraktionierten Extraktion von Anionen festgestellt wurde, werden mit einer Lösung von Queck-

silber(II)-jodid in Tributylphosphat aus einer wäßrigen Lösung Jodid, Bromid und Chlorid nacheinander extrahiert[2]. Die Extraktion der Jodidionen ist quantitativ, unabhängig von der Zusammensetzung der wäßrigen Phase und entspricht genau der stöchiometrischen Umsetzung $HgJ_2 + J^- = HgJ_3^-$. Daran anschließend geht das Bromidion in die organische Phase. Diese Extraktion ist aber nicht mehr quantitativ. Bei dem Molverhältnis $HgJ_2 : Br^- = 1:1$ werden nur mehr 70% Bromid ausgeschüttelt (siehe Abb. 5). Die nun folgende Extraktion der Chloridionen ist nur noch gering; es werden bei gleichen molaren Mengen HgJ_2 in der organischen Phase und Chlorid in der wäßrigen Phase nur mehr 20% Chlorid extrahiert. Weiterhin ist die Extraktion der Bromide und Chloride, wie wir bei der Überprüfung unserer ersten Versuche feststellten, sehr stark abhängig von den Parametern der wäßrigen Phase. Diese Abhängigkeit erstreckt sich nicht nur auf den p_H-Wert der Lösung; auch das Kation der Halogenide beeinflußt die Verteilung. Ersetzt man das Lithium in der wäßrigen Phase durch Kalium, dann fällt unter sonst gleichen Bedingungen die prozentuale Extraktion des Bromids von 70 auf 40%, die des Chlorids von 20 auf etwa 2%. Durch diese Schwierigkeiten ist nach dem derzeitigen Stand unserer Versuche nur eine quantitative extraktive Bestimmung von Jodid neben Bromid und Chlorid möglich. Dieses Verfahren bringt aber gegenüber den üblichen Methoden der Jodidbestimmung neben Bromid und Chlorid keine Verbesserung in der Genauigkeit oder Schnelligkeit.

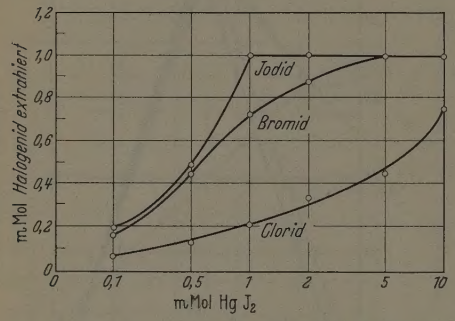


Abb. 5. Extraktion der Halogenide mit Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat

Zusammenfassung

1. Jodid und Bromid werden in Gegenwart von zweiwertigem Quecksilber von Tributylphosphat als Quecksilberhalogenide und Trihalogenomercurate extrahiert. Bildung und Extraktion dieser Verbindungen verlaufen stöchiometrisch und quantitativ. Chlorid geht unter analogen Bedingungen nur als Quecksilber(II)-chlorid quantitativ in die organische Phase; die Extraktion von Trichloromercurat ist nur sehr gering.

2. In Tributylphosphat wird nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation die Bildung folgender Halogenomercurate nachgewiesen:

$HgCl_3^-$, $HgCl_2Br^-$, $HgCl_2J^-$, $HgBr_2Cl^-$, $HgBr_3^-$, $HgBr_2J^-$, HgJ_2Cl^-, HgJ_2Br^- und HgJ_3^-.

3. Die in einer früheren Publikation[2] in Aussicht gestellte Bestimmung von Jodid, Bromid und Chlorid nebeneinander durch Extraktion mit Quecksilber(II)-jodid in Tributylphosphat mit konduktometrischer Indizierung ist wegen der starken Beeinflussung der Extraktion durch die Ionen der wäßrigen Phase noch nicht möglich.

Literatur

[1] Jackwerth, E., u. H. Specker: diese Z. **167**, 269 (1959). — [2] Jackwerth, E., u. H. Specker: diese Z. **177**, 327 (1960).

Prof. Dr. H. Specker,
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Analytical Institute of the University of Vienna, Austria

Spectrophotometric Determination of Microgram Quantities of Hexavalent Uranium

By
J. Korkisch and G. E. Janauer

With 4 Figures in the Text

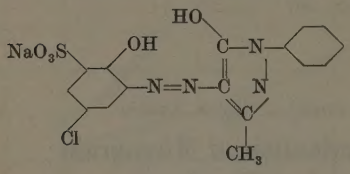
(Received April 4, 1961)

There is but a limited number of authors[1–4,13–16] who have reported on azodyes suitable for the spectrophotometric determination of uranyl ions. In course of research work on the development of new spectrophotometric methods for the determination of microgram amounts of uranium[11,12] carried out in this laboratory a considerable number of azodyes have been examined, among which Solochromate Fast Red[10] turned out to be a highly sensitive spectrophotometric reagent for uranium(VI). Further research naturally concentrated on azodyes of similar constitution. Two dyestuffs (formulae are given below together with formula of Solochromate Fast Red for comparison) reacted with uranium(VI) under the same conditions as Solochromate Fast Red, one of which i.e. Monochrome Black Blue G forms a violet complex with uranyl ions that shows equally strong absorption as the uranium complex of Solochromate Fast Red. The other one, Diamond Black PBB however is only half as sensitive to uranium(VI) as Solochromate Fast Red. Monochrome Black Blue allows to determine as little as 5 μg uranium(VI)/10 ml measuring solution. The most common interferences from copper(II)

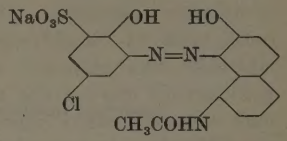
and iron(III) traces are readily eliminated by the addition of ammonium thiocyanate, while thorium and uranium(IV) can be masked with EDTA. If any other strongly interfering ions are present a complete separation from all of them can easily be achieved by ion exchange methods[7–9,17].

Experiments are being continued to study the effect of various substituents on the sensitivity and selectivity of these and related azo-compounds for uranium(VI). The final results of this research are expected to lead to the establishment of a relationship between the constitution and reactive properties of these azodyes and will be presented in a later issue of this journal.

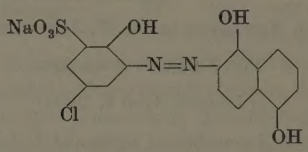
Solochromate Fast Red 3 G



Monochrome Black Blue G



Diamond Black PBB



Reagents, Solutions and Apparatus

Preparation of Uranium Standard Solutions. An exactly weighed amount of uranyl nitrate r.g. was quantitatively transformed into uranyl chloride by repeated evaporation with 6 N hydrochloric acid. The uranyl chloride obtained was dissolved in 1 N hydrochloric acid. This uranium stock solution contained a gravimetrically[5] and volumetrically[6] determined amount of 1 mg uranium/ml 1 N hydrochloric acid. Standard solutions of lower uranium concentrations were prepared by dilution with 1 N hydrochloric acid.

Dyestuff Solutions. 100 ± 0.5 mg of the azodyes Monochrome Black Blue G (C. I. Mordant Black 38) and Diamond Black PBB (C. I. Mordant Black 7) (Farbstoffabriken Bayer, Aktiengesellschaft, Leverkusen, Germany) respectively were weighed into 100 ml measuring flasks and the flasks filled to the 100 ml mark with methanol. After 6 hours of digestion at room temperature with occasional shaking the dyestuff solutions were filtered and ready for use.

Solvents. Methanol chemically pure.

Other Solutions. 2.5 M Sodium acetate solution, 2 M ammonium thiocyanate solution, 0.1 M EDTA solution; standard solutions of foreign ions in hydrochloric acid of different normalities.

Apparatus. A Beckman model B spectrophotometer with 1-cm cells and a blue sensitive photo-cell was used. The measuring solutions were prepared in 10 ml measuring flasks and 25 ml beakers.

Experimental

Selection of Wavelength. 1 ml of a 1 N hydrochloric acid uranium(VI) standard solution containing 100 μg uranium/ml was pipetted into a 10 ml measuring flask and 1 ml of 2.5 M sodium acetate solution was added. Then 4 ml of the dyestuff solution were added, the flask was made up to 10 ml with methanol and the absorbance read against a reagent blank solution in the wavelength range from 400 to 800 nm.

The results of these measurements (Fig. 1) show that maximum absorbance occurs at 590 nm and 610 nm respectively.

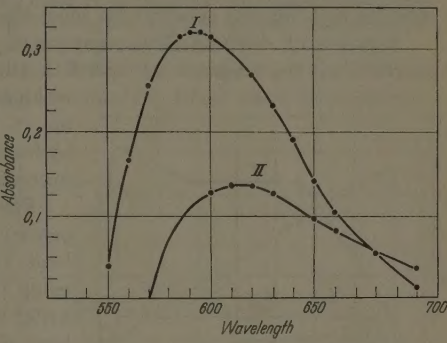


Fig. 1. Absorbance curves of the uranium dyestuff complexes. *I* Monochrome Black Blue; *II* Diamond Black

Effect of Acidity. 1 ml 1 N hydrochloric acid uranium standard solution containing 100 μg uranium(VI), 0.1 to 2 ml of 2.5 M sodium acetate solution and 4 ml of dyestuff solution were transferred to 10 ml measuring flasks and diluted to 10 ml with methanol. The absorbances measured against the corresponding blank solutions were plotted versus ml of sodium acetate solution added.

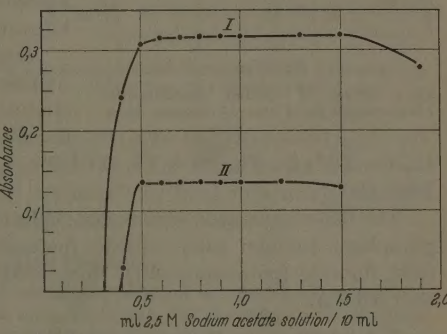


Fig. 2. Influence of acidity on the absorbance. *I* Monochrome Black Blue; *II* Diamond Black

It is seen from Fig. 2 that the uranium chelates of both dyestuffs show maximal absorbance in the presence of 1 ml of 2,5 M sodium acetate solution (as was found for Solochromate Fast Red[10]).

Effect of Dyestuff Concentration. To 1 ml of 1 N hydrochloric acid uranium(VI) solution (containing 100 μg/ml) 1 ml of the 2.5 M sodium acetate solution and 0.5 to 8 ml dyestuff solution were added in 10 ml measuring flasks. After filling to the 10 ml mark with methanol the solutions were measured at 590 nm and 610 nm respectively against the corresponding blanks.

As Fig. 3 indicates there is a region for both dyestuffs, where the absorbance does not vary with the dyestuff concentration. Hence 4 ml

of the methanolic solutions of Monochrome Black Blue G and Diamond Black PBB respectively were used for the construction of the calibration curves I and II (See Fig. 4, p. 89).

Effect of Time and Temperature. From 15° to 30°C no effect of temperature on the absorbance could be observed. The absorbance reaches its maximum value within 10 minutes after preparation of the measuring solution and remains constant for more than 12 hours.

Sequence of Addition. The sequence of addition does not affect the results if all the reagents are added in solution. If uranium containing residues after evaporation are taken up it is adviseable to add the hydrochloric acid first (see working procedure).

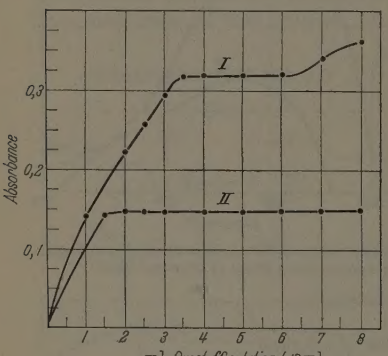


Fig. 3. Effect of dyestuff concentration. *I* Monochrome Black Blue; *II* Diamond Black

Effect of Solvents. The overall concentration of methanol must be kept at least at 7 ml/10 ml measuring solution, since increasing water content decreases the absorbance of the colored chelates, a fact that has been found with all the azodyes recently examined in this laboratory[10,11].

Interferences. The effect of a number of cations and anions was studied. The cations tested were: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg^{II}, Cu^{II}, Al, La, Ce, Ti^{IV}, Zr, Th, Bi^{III}, V^{V}, Cr^{III}, Mo^{VI}, Mn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II}, Sn^{II}, Pb^{II}, U^{IV}.

The following anions were tested: chloride (sodium salt), dihydrogenphosphate (sodium salt), nitrate (potassium salt), sulphate (sodium salt), fluoride (potassium salt), thiocyanate (ammonium salt), ascorbic acid, EDTA.

The measuring solutions contained 100 μg uranium(VI), 1 mg of the cation (5 mg of the anion) examined, 1 ml of 1 N hydrochloric acid, 1 ml of 2.5 M sodium acetate solution, 0.1 ml of a 0.1 M EDTA solution, 4 ml of methanolic dyestuff solution and the volume of methanol needed to fill the flask to the 10 ml mark.

No interference occured with the following ions: Sr, Ba, Cd, Hg^{II}, Bi^{III}, Ce, Sn^{II}, Pb^{II}, Mo^{VI}, Co^{II}, chloride, nitrate, thiocyanate, EDTA, whereas Mg, Ca, Th, U^{IV}, Cr^{III} and Mn^{II}, showed only slight interference in presence of EDTA and can be tolerated up to 500 μg each/100 μg uranium(VI) in 10 ml. The interferences of Cu^{II} and Fe^{III} can easily be eliminated up to 500 μg of these elements by addition of 0.1 ml of a 2 M thiocyanate solution. It ought to be mentioned that bigger amounts

of chloride interfere seriously as well as all above mentioned elements which are not cited under "no interference" or "slight interference". These elements can readily be removed by ion exchange separations[7–9,17].

Calibration Curves. To a number of 10 ml measuring flasks were added: 0—250 μg uranium(VI) in 1 ml 1 N hydrochloric acid, 0.1 ml of 0.1 M EDTA solution, 0.1 ml of 2 M thiocyanate solution, 1 ml of 2,5 M sodium acetate solution and 4 ml of the methanolic solution of Monochrome Black G or Diamond Blue Black PBB. After dilution to 10 ml with methanol and waiting for about 10 minutes these solutions were measured against the corresponding blank solutions.

Curve I in Fig. 4 indicates that Beer's law is valid over the concentration range from 0 to 200 μg uranium(VI)/10 ml when Monochrome Black Blue is employed. Curve II shows that for Diamond Black Beer's law applies from 0 to 100 μg uranium(VI)/10 ml measuring solution.

Sensitivity and Accuracy. 5 μg uranium(VI)/10 ml can still be determined with Monochrome Black Blue while Diamond Black has less than half of this sensitivity. The percentual error in the concentration range from 10 to 200 μg uranium(VI) (curve I) is ±3 to 6%. Below 10 μg/10 ml the error increases up to ±10%. For Diamond Black in the concentration range from 20 to 100 μg uranium(VI)/10 ml measuring solution (curve II) the percentual error was found to be ±4 to 8%.

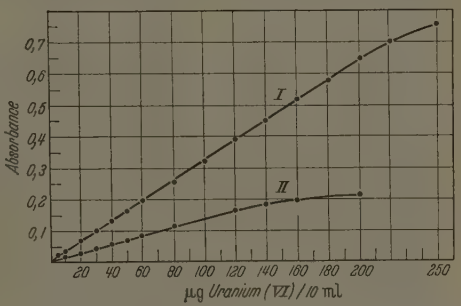


Fig. 4. Calibration curves for uranium(VI). *I* Monochrome Black Blue; *II* Diamond Black

Working Procedure

The 0 to 200 μg uranium(VI) containing solution is transferred to a 25 ml beaker and evaporated to dryness on a waterbath. (If the solution is an eluate after an ion exchange separation it has first to be treated as described in earlier papers[7–9,17]). Now 1 ml 1 N hydrochloric acid and 0,1 ml of 0,1 M EDTA solution is added and the beaker is left standing for 20 minutes with occasional shaking to speed dissolution of the residue. Then 1 ml of the sodium acetate solution, and 0.1 ml of ammonium thiocyanate solution are added. The beaker is swirled gently to mix and then emptied carefully into a 10 ml measuring flask. After that the beaker is rinsed first with 4 ml of the dyestuff solution transferring it again to the 10 ml flask and finally with approximately 3 ml of methanol in two portions. The measuring flask is then filled to the mark with methanol and after mixing left to stand for about 10 minutes. Reading the absorbance at 590 nm (610 nm) against a simultaneously prepared reagent blank makes possible ready estimation of the unknown amount of uranium(VI) in the solution by means of curve (II). It should be noted here that the sensitivity can be increased to twice

its original value if the measuring solution is restricted to a volume of 5.2 ml and measured directly from the beaker. In this case only half the amounts of all reagents except EDTA and ammonium thiocyanate are used, which means of course that only 0 to 100 μg uranium(VI) can be determined. This kind of procedure has been described earlier[10].

Summary

A method is presented for the spectrophotometric determination of microgram amounts of hexavalent uranium by means of the azodyes Monochrome Black Blue G und Diamond Black PBB respectively.

These two azodyes react with uranyl ions in an acetate buffered hydrochloric acid-methanolic medium under formation of colored chelates. 10 or 20 μg uranium(VI)/10 ml measuring solution can still be determined with relatively high accuracy.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran(VI) mittels der Azofarbstoffe Monochromschwarzblau G bzw. Diamantschwarz PBB angegeben. Diese beiden Azofarbstoffe reagieren mit Uranylionen in acetatgepuffertem salzsauermethanolischem Medium unter Bildung gefärbter Chelate. 10 bzw. 20 μg Uran(VI)/10 ml Meßlösung können noch mit relativ hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Acknowledgement. This research work was sponsored by the International Atomic Energy Agency and the United States Atomic Energy Commission under contract number 67/US. The authors are greatly indebted to these agencies for their generous support.

References

[1] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **30**, 1027 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 142 (1959). — [2] Foreman, J. K., C. J. Riley and T. D. Smith: Analyst **82**, 89 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **159**, 144 (1957/58). — [3] Fritz, J. S., and M. Johnson-Richard: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 164 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **172**, 126 (1960). — [4] Gill, H. H., R. F. Rolf, and G. W. Armstrong: Analyt. Chemistry **30**, 1788 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 135 (1959). — [5] Hecht, F., and W. Reich-Rohrwig: Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **88**, 136 (1932). — [6] Korkisch, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam), in press. — [7] Korkisch, J., P. Antal and F. Hecht: Z. analyt. Chem. **172**, 401 (1960). — [8] Korkisch, J., A. Farag and F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415; cf. Z. analyt. Chem. **168**, 61 (1959). — [9] Korkisch, J., A. Farag and F. Hecht: Z. analyt. Chem. **161**, 92 (1958). — [10] Korkisch, J., and G. E. Janauer: Anal. chim. Acta (Amsterdam), in press. — [11] Korkisch, J., and G. E. Janauer: Mikrochim. Acta (Wien), in press. — [12] Korkisch, J., and G. E. Janauer: Z. analyt. Chem. **182**, 26 (1961). — [13] Kuznecov, V. I.: Ž. anal. chim. **13**, 220 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 454 (1959). — [14] Matsuyama, H., T. Hara and K. Koyama: J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **79**, 958 (1958). — [15] Pollard, F. H., P. Hanson and W. J. Geary: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 26 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **170**, 443 (1959). — [16] Shibata, S., and T. Matsumae: Bull. chem. Soc. Japan **32**, 279 (1959); **173**, 240 (1960). — [17] Tera, F., and J. Korkisch: Anal. chim. Acta (Amsterdam), in press.

Dr. J. Korkisch,
Analytisches Institut der Universität, Wien IX., Währinger Straße 38 (Österreich)

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Zur colorimetrischen Bestimmung von Rheniumspuren

Von
KLAUS BEYERMANN

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. April 1961)

In der vorliegenden Arbeit wird ein sehr empfindliches colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Rheniummengen unter Verwendung von Fuchsin als Farbbase beschrieben. Da diese Bestimmungsmethode durch Fremdionen gestört werden kann, war die Anwendungsmöglichkeit einiger Abtrennungsverfahren (Sublimation im O_2-Strom, alkalische Schmelze, Tetraphenylarsoniumchlorid-Extraktion) zu prüfen, wobei besonders das Verhalten kleinster Rheniummengen während der Trennungen untersucht werden sollte. — Die Überprüfung der Analysenverfahren konnte dabei unter Verwendung von radioaktivem Rhenium sicher und einfach durchgeführt werden.

A. Verhalten kleiner Rheniummengen bei verschiedenen Aufschlüssen und beim Eindampfen von Lösungen

I. Abtrennung geringer Rheniummengen durch Sublimation im O_2-Strom[9,17,24,25]

1. Versuchsbedingungen. Alle Verdampfungsversuche wurden in einem 35 cm langen Quarzrohr mit 2 cm Durchmesser durchgeführt. Das Rohr hatte eine 15 cm lange, 3 mm weite Spitze, die rechtwinklig abgebogen war und in ein 5-Kugelrohr eintauchte. Dieses war bei allen Versuchen mit 5 ml gesättigter Sodalösung beschickt. Die Einwaage — als Versuchssubstanzen wurden im wesentlichen Molybdänglanze eingesetzt — wurde in einem Schiffchen aus Pythagorasmasse in einem sehr langsamen O_2-Strom (15 ml/min) erhitzt. Zwischen Schiffchen und Gaszuführung befand sich im Rohr ein „Diffusionskörper". Zum Erhitzen wurde ein kräftiger Bunsenbrenner verwandt, der es gestattete, die Verbrennung bei einer Temperatur von 800° C im Verlauf von etwa 30 min vollständig durchzuführen. Nach Beendigung der Sublimation wurde das Rohr ausgespült und die Spüllösung mit zur Vorlage gegeben.

2. Überprüfung des Verhaltens bei der Kondensation. Die Kondensation des bei der Sublimation gebildeten Rheniumoxids kann wegen dessen großer Flüchtigkeit Schwierigkeiten bereiten. Deswegen wurde unter Verwendung von ^{186}Re, das in Form einer Perrhenatlösung zu Molybdänglanzen zugegeben und dann eingetrocknet wurde, das Verhalten beim Auffangen in der Vorlage überprüft.

Bei diesen und den nachfolgenden Untersuchungen wurde ^{186}Re (Halbwertszeit 3,8 d, geliefert von Radiochemical Centre, Amersham, England, als $HReO_4$ in HNO_3 mit einer Aktivität von 12 mC/9 mg Re) verwendet. Die salpetersaure Lösung (2 ml) wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert und auf 100 ml verdünnt. Die Überprüfung des Gammaspektrums mit Hilfe eines RCL-256-Kanal-Analysators ergab die Gegenwart nur des gewünschten Re-Isotopes, nachgewiesen durch das Gamma-Maximum mit 0,14 meV. Zur Messung der Aktivität der Versuchslösungen wurde die Gammaaktivität (Scintillationskristall, ZWG-Zählgerät) in Reagensgläsern bestimmt, die stets zur gleichen Höhe aufgefüllt waren. Der Nulleffekt lag bei den Messungen bei 400 Imp/min. Nach entsprechender Verdünnung der gesandten Aktivität ergaben 1 μg Re größenordnungsmäßig 10^5 Imp/min und 10 ng (Nanogramm) gaben etwa 10^3 Imp/min.

Die Standardabweichung der Bestimmung wurde bei 10 Messungen bei beiden Konzentrationen zu 3% gefunden. — Zur Untersuchung des Verhaltens höherer Re-Konzentrationen wurden bei den nachfolgenden Versuchen inaktive Re-Mengen zugesetzt.

Bei den Versuchen erhielten wir die in Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse. Im Mittel gehen also bei der Kondensation unter den geschilderten Bedingungen etwa 2% der vorhandenen Re-Menge verloren.

Tabelle 1. *Verhalten von zugefügtem $^{186}ReO_4$ bei der Verdampfung*
Versuchsbedingungen siehe Text.
Einwaage an Mo-Glanz: 100 mg; Zugefügt: 45 ng Re mit einer Aktivität von 11000 Imp/min

Re-Gehalt des Mo-Glanzes %	Prozent der Aktivität		
	in Vorlage	in Schiffchen	verloren
0,0028	100	0,3	0
0,0028	94	2	4
0,0028	94	2	4
0,33	100	0,7	0
0,33	92	5	3

3. Überprüfung der Vollständigkeit der Verdampfung. Das Verhalten des zugefügten $NaReO_4$ im Rückstand kann nicht als repräsentativ für das Verhalten des im Inneren eines Mo-Glanzkristalls vorliegenden Rheniums während der Verdampfung angesehen werden. Zur Überprüfung wurden einige Molybdänglanze, deren Re-Gehalt durch chemische Analyse bestimmt war, mit Neutronen bestrahlt. (Phillips-Drucktank-Linearbeschleuniger. Fluß wechselnd zwischen 10^7 und 10^8 Neutronen/sec/cm^2. Bestrahlungszeit: 2 Std). Durch die Bestrahlung erfolgt eine Aktivierung und somit eine Markierung eines Teils des im Kristall eingebauten Rheniums.

Nach der Aktivierung der angegebenen Probemengen wurden diese der Verdampfung unterworfen, wobei nach beendeter Verbrennung der Mo-Glanze (20 min) zum Schiffchen ein Zuschlag von $K_2S_2O_7$ zum Zwecke des Aufschlusses gegeben wurde. Dieser wurde ebenfalls im Sublimationsrohr unter Überleiten von O_2 durchgeführt und das aus der Schmelze abdestillierende Re wurde in der Vorlage mit aufgefangen. — Der Rückstand im Schiffchen wurde gelöst. Die Lösung und der Inhalt der Vorlage wurden getrennt bei p_H 8,5 mit Tetraphenylarsoniumchlorid und $CHCl_3$ extrahiert. Durch diese Extraktion gelingt — wie unten gezeigt wird —

eine sehr spezifische Abtrennung des Rheniums von anderen Fremdionen. Der $CHCl_3$-Extrakt wurde eingedampft und nach Abdecken mit einem 0,5 mm starken Al-Absorberblech auf β-Aktivität untersucht.

Der Nulleffekt betrug bei der β-Messung 20 Imp/min. Bei der Messung der Extrakte aus den Verdampfungsrückständen wurde 10 min gezählt. Die relative Meßgenauigkeit beträgt in diesen Fällen etwa 50%. — Gemessen wurde ^{188}Re (β-Energie 2,1 meV, Halbwertszeit 17 Std). Die Überprüfung der Isotopenreinheit durch Messung der Halbwertszeit (gefunden: 18 $\pm$ 1 Std) ergab die Abwesenheit weiterer β-Strahler.

Die Verteilung der Aktivität auf Rückstand und Vorlage ist in Tab. 2 angegeben. Unter der Annahme, daß vollständige Kondenstion stattgefunden hat, wurde der nicht verdampfte Anteil im Rückstand im Verhältnis zur Gesamtmenge (prozentual) berechnet.

Tabelle 2. *Rheniumgehalte in Verdampfungsrückständen*
Arbeitsbedingungen: Erhitzungstemperatur 800°C; Erhitzungsdauer 30 min

Mo-Glanz mit Re-Gehalt %	Einwaage bei Verdampfung mg	Imp/min* im Rückstand	in $CHCl_3$-Extrakt in Vorlage	Prozent der Re-Menge nicht verdampft
0,33	100	210	13300	1,6
0,33	20	4	604	0,7
0,014	300	10	2123	0,5

* Rückextrapoliert auf den Zeitpunkt der Beendigung der Sublimation.

Mit einer weitgehenden Verdampfung des Rheniums kann unter den angegebenen Arbeitsbedingungen also gerechnet werden. Durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Verdampfungszeit mag noch eine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden. Im übrigen muß wegen der im folgenden beschriebenen scharfen Re-Fremdionen-Trennung durch Tetraphenylarsoniumchloridextraktion die Mitsublimation anderer Bestandteile (etwa MoO_3) nicht besonders unterdrückt werden und es kann auch auf besondere Mo-bindende Zusätze verzichtet werden.

Zugaben von $K_2S_2O_7$ erwiesen sich bei Molybdänglanzen nicht als nötig. Untersuchungen geringer radioaktiver Re-Mengen (45 ng) ohne weiteren Zusatz zeigten, daß diese aus $K_2S_2O_7$-Schmelzen bei 700°C völlig verdampft wurden. Aus V_2O_5-Schmelzen gelang die Verdampfung wesentlich unvollständiger (etwa zu 50%). Man kann also nach einer Verdampfung im O_2-Strom und vollständiger Oxydation eventuell nach Abkühlen den Rückstand im Schiffchen mit $K_2S_2O_7$ versetzen und erneut im O_2-Strom erhitzen, um dann aus der Schmelze allenfalls durch basische Bestandteile festgehaltene Re-Mengen zu verflüchtigen. Bei der Analyse von Re-Gehalten in Metallen bewährte sich dieses Verfahren gut.

II. Andere Aufschlußverfahren

Neben dem Aufschluß durch Verbrennung im O_2-Strom wurden alkalisch oxydierende Schmelzaufschlüsse unter Verwendung von ^{186}Re untersucht.

Dabei wurde so verfahren, daß unter den genannten Versuchsbedingungen geschmolzen und nach dem Abkühlen die Schmelze gelöst und abzentrifugiert

wurde. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und nach Auflösen gezählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 eingetragen.

Tabelle 3. *Verhalten von Rhenium bei alkalisch-oxydierenden Schmelzaufschlüssen Versuchsbedingungen:* Alle Versuche in Ni-Tiegel. Stets 100 mg Fremdion (gegeben als Sulfat). Zugefügte Re-Menge: 9,9 μg (mit einer Aktivität von $4{,}6 \cdot 10^4$ Imp/min). Schmelzdauer: 10 min. Flußmittelmenge: 500 mg

Fremdionenzusatz	Prozent der zugesetzten Aktivität im abfiltrierten Rückstand bei		
	Na_2CO_3—Na_2O_2 (4:1)	NaOH—Na_2O_2 (4:1)	Na_2CO_3—Na_2O_2 (4:1) unter Zusatz von 100 mg MoO_3
Fe	18	6	5
Ni	13	4	3
Cu	15	5	4
Mg	23		

Die Versuche zeigen, daß ein 10^5facher Überschuß von Fremdionen, die schwerlösliche Niederschläge bilden, zum Zurückhalten von Re an diese führt. Bei Gegenwart von Mo werden die zurückgehaltenen Re-Mengen etwas kleiner.

III. Verhalten kleiner Rheniummengen beim Abdampfen von Säuren

Das Verhalten kleiner Re-Mengen (1 μg) beim Abdampfen verschiedener Säuren wurde unter Verwendung aktiven Rheniums überprüft.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die Lösungen unter einem gutziehenden Abzug in Quarzbechergläschen oder Pt-Tiegeln auf dem Asbestnetz über der Sparflamme eines Bunsenbrenners erhitzt wurden. Über den Gläschen befand sich ein weiter Trichter, durch den mit der Wasserstrahlpumpe ständig Luft hindurchgesaugt und die verflüchtigte Aktivität abgesaugt wurde. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Trichter war eine Waschflasche in die Absaugleitung zur Aufnahme der Aktivität eingeschaltet.

Die Aktivität blieb vollständig erhalten, wenn salpetersaure Lösungen bis fast zur Trockne (Rückstand 0,5 ml) eingedunstet wurden. Verflüchtigungsverluste, die von der Dauer der Erhitzung abhingen, fanden sich bei Salzsäure (15% des Re verflüchtigt beim Eindampfen von 2 ml auf 1 ml), bei Perchlorsäure (30% beim Erhitzen von 2 ml bis zum Rauchen), bei Schwefelsäure (100% beim Erhitzen von 2 ml bis zum Rauchen). Bei Gegenwart von Flußsäure blieb das gegebene 1 μg Re im Rückstand, solange nur HF abdestillierte. Wurde nach der Entfernung der Flußsäure die Temperatur erhöht, so folgten sofort Re-Verluste aus HCl-, $HClO_4$- und H_2SO_4-haltigen Lösungen.

B. Abtrennung des Rheniums mit Tetraphenylarsoniumchlorid

Die Abtrennung des Rheniums von Molybdän kann mit Hilfe von Tetraphenylarsoniumchlorid erfolgen. Das von TRIBALAT[22] vorgeschlagene Verfahren wurde auf seine Anwendbarkeit zur Extraktion sehr

kleiner Re-Mengen überprüft. Der Einfluß von Störelementen wurde festgestellt.

I. Extraktion von Rhenium aus reinen Lösungen

Arbeitsvorschrift. Das zu extrahierende Rhenium muß 7wertig in einem Volumen von 5 ml vorliegen. Es wird p_H 8,5 $\pm$ 0,5 eingestellt. Nach Zugabe von 1 ml 1%iger Tetraphenylarsoniumchloridlösung wird mit 5 ml $CHCl_3$ 1 min lang extrahiert. Die organische Schicht wird abgelassen und durch ein trockenes Filter in ein Quarzbechergläschen abfiltriert. Die Extraktion wird mit 5 ml $CHCl_3$ wiederholt und der ebenfalls filtrierte Extrakt mit in das Bechergläschen gegeben.

Die Anwendung dieses Extraktionsverfahrens bei verschiedenen, zum Teil sehr kleinen Re-Konzentrationen wurde unter Verwendung von ^{186}Re geprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

Die Daten zeigen, daß im Bereich von 0,001—100 μg Re die Extraktion unter den obigen Bedingungen so gelingt, daß nur etwa 1% der vorhandenen Re-Menge in der wäßrigen Phase verbleibt.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Tetraphenylarsoniumchloridextraktion von der Rheniummenge*

Re gegeben μg	Extrahiert %
0,0009	mehr als 97
0,009	98,8
0,09	98,1
9,3	99,5
93,0	99,3

II. Fremdioneneinfluß

1. Extrahierbarkeit anderer Ionen durch Tetraphenylarsoniumchlorid. Die Fremdionen wurden in einem Volumen von 2 ml vorgelegt und dann unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift zur Re-Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid und $CHCl_3$ extrahiert. Die $CHCl_3$-Extrakte wurden in Quarzbechergläschen eingedunstet und zum Schluß quantitativ auf Filterpapierchen (12 mm Durchmesser) aufgetropft, dort getrocknet und mit Tesafilm überklebt röntgenfluorimetrisch untersucht. — Als Vergleichsproben dienten gleichgroße Papierchen, die mit Lösungen mit bekannten Mengen der zu untersuchenden Fremdionen getränkt und getrocknet waren. Versuche, bei denen über die Arbeitsvorschrift zur Extraktion hinausgehend noch 200 mg Na_2-ÄDTA vor dem Ausschütteln zur wäßrigen Phase zugefügt wurden, sind ebenfalls in Tab. 5 eingetragen.

Die Zahlenwerte der Tab. 5 sind — wie entsprechende Vergleichsmessungen zeigten — auf $\pm$20% genau anzusehen. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 1 μg. Werte innerhalb der statistischen Schwankung des Nullwertes wurden als Null in die Tabelle eingetragen. — Das Extraktionsverhalten einiger — durch Röntgenfluoreszenz nicht erfaßbarer — Elemente wurde mit Hilfe von Farb- und Fällungsreaktionen überprüft.

Etwa zur Hälfte wurden 10 mg Cl^-, weitgehend vollständig (5 mg) NO_3^-, CNS^-, ClO_4^- extrahiert.

Tab. 5 zeigt, daß die meisten Kationen überhaupt nicht und die meisten Anionen nur sehr untergeordnet extrahiert werden. Eine Ausnahme stellen $AuCl_4^-$, MnO_4^-, ClO_4^-, CNS^- und NO_3^- dar, die stärker in Chloroform gelöst werden. Alle diese Stoffe können jedoch bei der beschriebenen Sublimation des Rheniums abgetrennt oder durch Reduktion, Oxydation oder Abrauchen unschädlich gemacht werden.

Tabelle 5. *Extraktion von Fremdionen durch Tetraphenylarsoniumchlorid*

Fremdion	Gefunden Mikrogramm im Extrakt, wenn in der wäßrigen Phase gegeben waren		
	20 mg Fremdion	0,5 mg Fremdion	100 mg Fremdion + 200 mg ÄDTA
Röntgenfluorimetrisch untersucht:			
U^{VI}	4	1	1
Cr^{VI}	8	5	45
V^{V}	15	12	5
Se^{IV}	0	1	15
Se^{VI}	74		
Mo^{VI}	1		155
Mn^{VII}		500	
Mn^{II}	95		
Au^{III}	4000	280	
Ni^{II}	0		0
Fe^{III}	0		10
Sn^{II}	6		
Sn^{IV}	2		50
Pb^{II}	0		0
Zn^{II}	0		0
Te^{VI}	280		
Nb^{V}	4		
Ge^{IV}	16		
Ti^{IV}	35		
Cu^{II}	0		0
Mit Hilfe von Farb- oder Fällungsreaktionen untersucht:			
SO_4^{2-}	0		
PO_4^{3-}	0		
As^{V}	0		
W^{VI}	0		
SiO_3^{2-}	0		
SO_3^{2-}	0		
$S_2O_3^{2-}$	0		
$S_2O_4^{2-}$	0		

2. Verhalten von Rhenium bei der Tetraphenylarsoniumchloridextraktion bei Gegenwart von Fremdionen. Das Verhalten des Rheniums bei der Tetraphenylarsoniumchloridextraktion bei Gegenwart von Fremdionen wurde ebenfalls unter Verwendung von ^{186}Re untersucht (Tab. 6).

Obwohl bei p_H 8,5 bei den Versuchen ohne ÄDTA-Zusatz sehr starke Niederschläge auftraten, absorbieren diese doch nicht sehr viel Re. Nach ÄDTA-Zusatz unterbleibt die Niederschlagsbildung und die Re-Extraktion wird im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig. Allerdings steht diesem Vorteil der etwas besseren Extrahierbarkeit von Re auch der Nachteil einer verstärkten Extraktion von Fremdionen gegenüber (siehe Tab. 5).

C. Colorimetrische Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Fuchsin

Da Rhenium sich in der Natur nur in sehr geringen Konzentrationen und stets in Begleitung großer Mo-Überschüsse findet, sind zur colorimetrischen Re-Bestimmung in Mineralien und Zwischenprodukten der technischen Aufarbeitung möglichst empfindliche und spezifische Verfahren erwünscht, die durch größere Mo-Mengen nicht beeinflußt werden sollten.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren seien unter dem Gesichtspunkt der Empfindlichkeit nach den Angaben des Schrifttums im folgenden tabellarisch zusammengestellt (Tab. 7).

Die Tabelle zeigt, daß es keine colorimetrischen Bestimmungsverfahren gibt, die durch größere Mo-Mengen unbeeinflußt bleiben. Fast alle Autoren geben aus diesem Grunde Vorschläge zur Abtrennung des Molybdäns und anderer störender Bestandteile an.

Tabelle 6. *Rheniumextraktion bei Gegenwart von Fremdsalzen Versuchsbedingungen:* 1 ml 1% TPA; 5 ml Gesamtvolumen wäßriger Phase; p_H 8,5; Re-Menge: 0,9 μg ($3{,}5 \cdot 10^5$ Imp/min); Fremdionenmenge: 100 mg

Fremdion	Prozent der Re-Aktivität extrahiert	
	ohne ÄDTA-Zusatz	mit Zusatz von 400 mg Na_2-ÄDTA
—	100	100
Fe	95	97
Ca	100	100
Cu	96	97
Mg	97	100
Al	97	100
Ni	98	97
Mo	100	100

Tabelle 7. *Literaturübersicht über colorimetrische Rheniumbestimmungsverfahren*

Reagens	Lösungsmittel	Wellenlänge mμ	Empfindlichkeit a	Mo-Störung b	Literaturstelle
Diphenylcarbazid	H_2O	548	1,0*		7
ReO_4^-	H_2O	228	0,05		8
Tetraphenylarsoniumchlorid	$CHCl_3$	255	0,05	80fach	1
Sn^{II}, SO_3^{2-}	Butanol		0,04	stört	12
Dimethylglyoxim	H_2O	500—400	0,026		13
$ReCl_6^{2-}$	H_2O	282	0,016	4fach	14,16
Furyldioxim	$CHCl_3$	533	0,008	stört	18
CNS^--$SnCl_2$	Äther	440	0,005	stört	16
Diphenylthiosemicarbazid	$CHCl_3$	510	0,005	5fach	4
Furyldioxim	Aceton	533	0,004	stört	15
4-Methylnioxim	$CHCl_3$	436	0,003		11
Thiooxin	$CHCl_3$	438		stört	2
Thioharnstoff	H_2O	395*	0,002*	stört	21
Methylviolett	Toluol	330	0,0013	40fach	19,20
Fuchsin	Amylacetat	555	0,0005	200fach	diese Arbeit

a) Die Empfindlichkeit ist angegeben in μg Re/cm² und 0,001 Extinktionseinheiten (nach SANDELL, Colorimetr. Determination of Traces of Metals).

b) Angegeben ist diejenige Mo-Menge, die gerade noch keine Störung hervorruft.

* Diese Werte wurden selbst bestimmt.

Im Folgenden soll nun über Versuche berichtet werden, bei denen Fuchsin als Farbbase verwendet wurde. Diese Untersuchungen gingen von der Überlegung aus, daß Perrhenat mit manchen organischen Basen Verbindungen bildet, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser zur gravimetrischen Bestimmung des Rheniums (Nitron[5]; Tetraphenylarsonium- oder -phosphoniumbasen[23] oder auch wegen ihrer guten Kristallisationsfähigkeit zum mikrochemischen Nachweis (Methylenblau, Acridin, Trypaflavin[3]) herangezogen werden können. — Zum Teil sind diese in Wasser schwerlöslichen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln löslich, so daß mit ihrer Hilfe eine Extraktion von Re durchgeführt werden kann, worauf bei Verwendung farbiger Basen die organische Phase gefärbt und eine colorimetrische Bestimmung des Rheniums möglich wird.

I. Darstellung und Untersuchung der aus Fuchsin und Perrhenat entstehenden Verbindung

Zur Darstellung wurden 300 mg $KReO_4$, die in 5 ml heißem Wasser gelöst waren, zu einer Lösung von 1 g Fuchsin (Merck, Hydrochlorid der Base) in möglichst wenig Wasser zugetropft. Es entstand ein starker Niederschlag, der abgesaugt und bei 110° C getrocknet wurde. Dieses Rohprodukt wurde in Aceton gelöst und durch Zufügen von Benzol in Form von Nädelchen auskristallisiert. Nach dem Trocknen bei 180° C wurden diese analysiert. (Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom, Lösen der gebildeten Niederschläge in Natronlauge und Wasserstoffperoxyd und anschließende Fällung mit Nitron.)

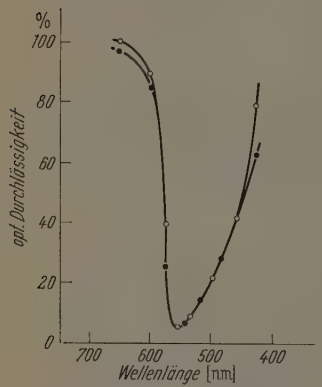


Abb. 1. Absorptionsspektren von Fuchsin und Fuchsinperrhenat. Leere Kreise: Meßpunkte von 25 μg Fuchsin in 5 ml Wasser gemessen gegen Wasser. Volle Kreise: Meßpunkte von 11 μg Rhenium nach Fuchsinzusatz in 5 ml Amylacetat extrahiert, gemessen gegen Amylacetat

Die Analyse ergab einen Re-Gehalt von 33,2%. (Für Fuchsin-Perrhenat, Molverhältnis 1:1, Summenformel: $C_{20}H_{20}N_3ReO_4$, berechnet: 33,6%.)

Die smaragdgrünen Nädelchen, die im Aussehen dem Fuchsin glichen und die unter Zersetzung oberhalb 350° C schmolzen, erwiesen sich als gut löslich in Pyridin, Aceton, Eisessig, konz. Schwefelsäure und in Amylacetat. Sie waren weniger gut löslich in Wasser und unlöslich in Benzol, Toluol und Diäthyläther.

Aus der wäßrigen Lösung wird auf Zusatz von H_2S sofort Re_2S_7 gefällt, auf Zugabe von Nitron fällt augenblicklich Nitron-perrhenat. Läßt man die wäßrige Lösung über einen Kationenaustauscher laufen, so erhält man ein farbloses Eluat, das ReO_4^- enthält, während auf dem Austauscher das Fuchsin als Kation zurückgehalten wird.

Das Absorptionsspektrum von Fuchsin und der dargestellten Verbindung stimmt im Gebiet des sichtbaren Lichts sowohl für wäßrige Lösungen als auch für Lösungen in Amylacetat überein (siehe Abb. 1).

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Fuchsin-Rheniumverbindung (als Nujol-Mull und im KBr-Pressling) zeigt gegenüber dem Spektrum des Fuchsins im Gebiet von 1—15 μ keine Veränderungen der Fuchsinmolekel. Die für das Fuchsin charakteristischen Banden bleiben bei der Re-Verbindung in gleicher Stärke erhalten. Darüber hinaus tritt bei der dargestellten Re-Verbindung nur bei 11 μ ausgeprägt die breite Bande („Sack") des ReO_4 auf.

Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß es sich bei der dargestellten Verbindung um Fuchsinperrhenat handelt und daß keine Chelatbildung stattgefunden hat.

II. Untersuchungen zur analytischen Anwendung der Fuchsin-Perrhenat-Reaktion

1. Wahl des Lösungsmittels. Um den Einfluß der Lösungsmittel zu untersuchen, wurde so verfahren, daß zu 25 μg Re^{VII}, die in etwa 2 ml Wasser gelöst waren, 1 ml einer 0,25%igen Fuchsinlösung gegeben und dann auf 5 ml aufgefüllt wurde. Die Extraktion erfolgte mit 5 ml des zu untersuchenden Lösungsmittels, mit dem 1 min lang geschüttelt wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch ein trocknes Filter abfiltriert und bei 555 nm gegen einen Leerwert photometriert, der bis auf den Re-Zusatz vollkommen gleich behandelt worden war (Schichtdicke bei der Photometrie 2 cm).

Die Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß Lösungsmittel wie Xylol, Benzol, Petroläther, Trichloräthylen, CCl_4, Diisopropyläther, Toluol, Diäthyläther und Brombenzol weder das Fuchsinreagens noch Fuchsinperrhenat extrahieren. Lösungsmittel wie Essigester, Nitrobenzol, Nitromethan, n-Hexylbromid, Mesityloxid, Methylenchlorid, Methylisobutylketon, Oxalsäurediäthylester, Acetylaceton, Cyclohexanon, Amylalkohol, Tributylphosphat, Acetylentetrabromid und Cyclohexanon lösen außer Fuchsinperrhenat auch derart stark das Reagens auf, daß tiefgefärbte Leerlösungen entstehen, die eine colorimetrische Bestimmung nicht mehr ermöglichen.

Nur Amylacetat und $CHCl_3$ extrahieren praktisch kein Fuchsinreagens, während die Re-Verbindung gut extrahiert wird. Damit kommen diese beiden Lösungsmittel für die Zwecke der colorimetrischen Re-Bestimmung in Frage.

$CHCl_3$ hat von beiden Stoffen die größere Flüchtigkeit und die extrahierten Lösungen blaßten mit der Zeit auch schneller aus als in Amylacetat, so daß dieses Lösungsmittel im Folgenden stets verwendet wird, wenn es auch wegen seiner Giftigkeit, seiner etwas stärkeren Neigung zur Emulsionsbildung und der geringeren Dichte als Wasser gegenüber $CHCl_3$ einige Nachteile besitzt.

2. Variable der Fuchsin-Perrhenat-Reaktion. Um die einzelnen Einflüsse auf die Reaktion zu untersuchen, wurde anfangs eine Eichkurve aus neutraler $KReO_4$-Lösung aufgestellt.

Dazu wurden zur Perrhenatlösung 0,25 ml Reagens (1%ige wäßrige Lösung von Fuchsin, Merck) zugegeben. Nach dem Auffüllen auf 5 ml wurde mit 5 ml Amylacetat extrahiert. Die Messung erfolgte nach Filtration der organischen Phase im Zeiss-

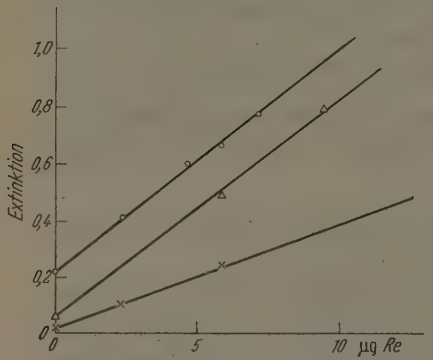


Abb. 2

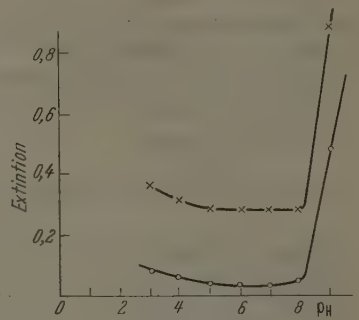


Abb. 3

Abb. 2. Eichkurven zur Rheniumbestimmung mit Fuchsin. Versuchsbedingungen: Wellenlänge 555 nm; Schichtdicke 20 mm; Vergleichslösung Amylacetat; Extraktionsmittel 5 ml Amylacetat; Gesamtvolumen der wäßrigen Phase 5 ml

Kurve	Reagenskonz. Gew-%	Acetonkonz. Vol-%	Phosphatzusatz/5 ml mg $NaNH_4HPO_4+4H_2O$
×	0,05	0	0
△	0,05	15	0
○	0,05	15	80

Abb. 3. p_H-Abhängigkeit der Extinktion. Kreise: Reagens, gemessen gegen Amylacetat. Kreuze: Fuchsinperrhenat (10 µg Re), gemessen gegen Amylacetat

Spektralphotometer, Modell PMQ 2, in Glasküvetten von 2 cm Schichtdicke bei 555 nm gegen Amylacetat. Die Eichkurve kann Abb. 2 entnommen werden.

Die Werte konnten mit einem maximalen Fehler von $\pm 4\%$ reproduziert werden. Der relativ hohe Blindwert ist auf eine geringe Extraktion des Reagenses zurückzuführen.

a) Abhängigkeit vom p_H-Wert. Die Überprüfung ergab, daß die Bestimmung ohne Änderung des Ergebnisses im p_H-Bereich von 4,5—7,5 durchgeführt werden kann (siehe Abb. 3). — In stärker alkalischen Lösungen findet eine Umlagerung des Fuchsins statt, wobei ein gelbgefärbtes gut extrahierbares Produkt entsteht, das zu Pluswerten bei der Re-Bestimmung Anlaß gibt. Aus stärker sauren Lösungen wird Fuchsin allein stärker extrahiert, so daß man dann ebenfalls erhöhte Werte mißt.

b) Zeitabhängigkeit. Sofort nach Zugabe der Fuchsinlösung zu der Re^{VII}-Lösung ist das gefärbte Produkt entstanden, das sich durch 10 sec

langes Schütteln in Amylacetat extrahieren läßt. Die Farbstärke ändert sich im Amylacetatextrakt während 1 Std nicht.

c) Temperaturabhängigkeit. Die Farbbildungsreaktion erwies sich im Intervall von 0—60°C als nicht temperaturabhängig. (Die Extraktion und die Extinktionsmessung wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt.)

d) Acetonabhängigkeit. Acetonzusätze beeinflussen die Extinktion sehr stark. Wie Tab. 8 zeigt, wird durch Acetonzugaben nicht nur die Extraktion der Re-Verbindung, sondern auch die des Reagenses erhöht.

In der zweiten Spalte ist die gegen Amylacetat gemessene Gesamtextinktion eingetragen. In der dritten Spalte ist ein gleichermaßen gemessener Blindwert aufgeführt. Aus der Differenz dieser beiden Meßwerte wurde der dem Re zukommende Anteil ander Färbung berechnet und in der letzten Spalte angegeben.

Mit ^{186}Re erhält man eine Bestätigung der obigen Versuche.

Als vorteilhaft hat sich ein Zusatz von 0,75 ml Aceton zu 5 ml der wäßrigen Phase erwiesen (0,05 Vol-%). Bei dieser Acetonkonzentration wird die Re-Verteilung günstig beeinflußt, während die Extraktion des Reagenses noch nicht sehr stark ist.

Tabelle 8a. *Einfluß von Aceton auf die Extinktion*
Reagenskonzentration: 0,06%; Amylacetat: 5 ml; Gesamtvolumen der wäßrig-acetonischen Phase: 5 ml; p_H 6,0

Acetonkonzentration Vol-%	Extinktion	Extinktion Reagens 0 µg Re	Extinktion 5,9 µg Rhenium
2	0,515	0,078	0,432
6	0,610	0,115	0,495
10	0,680	0,127	0,553
20	0,920	0,268	0,652
30	1,35	0,535	0,815

Tabelle 8b. *Einfluß von Aceton auf die Rheniumverteilung*
Reagenskonzentration: 0,05%
Amylacetat: 5 ml; Gesamtvolumen der wäßrig-acetonischen Phase: 5 ml; p_H 6,0
Gegeben Re-Aktivität: $4{,}75 \cdot 10^5$ Imp/min

Acetonkonzentration Vol-%	Prozent Re-Aktivität extrahiert in Amylacetat	
	bei 0,9 µg Re	bei 9,9 µg Re
0	38	45
15	83	83
20	93	93

Die Verteilungsdaten (auf optischem Wege und mit Hilfe der radioaktiven Methode bestimmt) zeigen, daß zur vollständigen Extraktion aus reinwäßrigen Lösungen beim Vorliegen gleicher Volumina organischer und wäßriger Phase eine 6malige Extraktion nötig ist, während aus 15 Vol-% Aceton schon nach der 2. Extraktion praktisch alles Re in die organische Phase übergeführt wird.

e) Einfluß des Volumens aus dem extrahiert wird. Wegen der nicht vollständigen Extraktion ist zu beachten, daß das Volumen der wäßrigen Phase konstant zu halten ist. — Bei wiederholter Extraktion wird die Volumenabhängigkeit geringer. Andererseits leidet die Empfindlichkeit des Verfahrens, da man wegen Emulsionsbildung mit mindestens dem gleichen Volumen Amylacetat, wie es der wäßrigen Phase entspricht, schütteln muß. Bei erschöpfender Extraktion erhält man also stärker verdünnte Extrakte.

Dem Arbeiten unter Standardbedingungen bei Extraktion eines konstanten Anteils wird daher wegen der größeren Empfindlichkeit und der einfacheren Durchführung der Vorzug gegeben. Messungen zeigten, daß es genügte, das 5 ml-Volumen der wäßrig-acetonischen Phase auf $\pm$0,5 ml konstant zu halten, was mit Hilfe einer am Schütteltrichter angebrachten Marke leicht gelingt.

f) Einfluß der Reagenskonzentration. Eine Änderung der Reagenskonzentration in der wäßrigen Phase beeinflußt ebenfalls die Fuchsin-Perrhenat-Extraktion (siehe Tab. 9).

Während durch Erhöhung der Reagenskonzentration die Re-Extraktion nur etwas ansteigt, erhöht sich die Menge des extrahierten Reagenses so stark, daß die colorimetrische Bestimmung beeinflußt wird, so daß sich folgende Standardbedingungen als optimal bewährten:

Re^{VII} soll sich in 4 ml Wasser befinden. Man fügt 1 ml Reagens zu (bestehend aus 0,25 ml 1%iger wäßriger Fuchsinlösung und 0,75 ml Aceton). Es wird mit 5 ml Amylacetat 30 sec lang extrahiert.

Tabelle 9. *Einfluß der Reagenskonzentration Versuchsbedingungen:* 5 ml Gesamtphase wäßrig; kein Aceton; p_H 6; 5 ml Amylacetat; 0,9 μg Re. Messung über Radioaktivität: gegeben: $4{,}75 \cdot 10^5$ Imp/min

Milliliter Fuchsin 1%ig	Prozent der Aktivität im Amylacetat
0	24
0,25	55
1,0	58
2,0	62

Tabelle 10. *Vergleich verschiedener basischer Farbstoffe bei Rheniumcolorimetrie*

Farbstoff	Wellenlänge des Absorptionsmaximum nm	Extinktion 2 cm Schicht 25 μg Re
Fuchsin	555	1,04
Brillantgrün	630	1,80
Kristallviolett	600	1,80
Methylviolett	585	1,14
Malachitgrün	625	0,68
Methylenblau	580	0,05
Rhodamin B	540	0,00

g) Verwendung anderer Farbstoffe. Auch andere basische Farbstoffe können zur Re-Colorimetrie herangezogen werden.

Zur Überprüfung wurde zu 25 μg Re^{VII} 1 ml einer 0,25%igen Lösung der zu untersuchenden Farbstoffe gegeben. Die wäßrige Phase wurde auf 5 ml aufgefüllt und ohne weitere Acetonzusätze mit 5 ml Amylacetat extrahiert.

Die Messung erfolgte stets gegen einen bis auf den Re-Zusatz gleichartig behandelten Vergleichsextrakt.

(Schichtdicke bei der Photometrie: 2 cm).

Diese Farbstoffe verhalten sich ähnlich wie das genauer untersuchte Fuchsin.

h) Einfluß von Fremdsalzen. Eine extrahierbare Färbung mit Fuchsin und Amylacetat wurde bei p_H 6 außer bei ReO_4^- bei den folgenden Ionen beobachtet, die in einer Menge von 0,1 mg/ml angewandt wurden: ClO_4^-, NO_3^-, CNS^-, $AuCl_4^-$, Tl^{3+}. Ferner bilden größere Mengen von

Br_2 oder Cl_2 mit Fuchsin halogenierte Substitutionsprodukte, die in Amylacetat leichter als das Reagens löslich sind. Während diese Substitutionsprodukte von ähnlicher Farbe wie Fuchsin sind, sind Reaktionsprodukte, die nach Zusatz sehr großer Cl_2- und Br_2-Mengen zu Fuchsinlösungen erhalten und extrahiert werden, gelb gefärbt. — Alle oben genannten Stoffe dürfen natürlich nicht bei der Re-Bestimmung anwesend sein.

Auch TcO_4^- bildet mit Fuchsin eine in Amylacetat extrahierbare Verbindung. Zum Nachweis wurde das metastabile ^{99}Tc herangezogen, das allerdings nur in „trägerfreier" Menge zur Verfügung stand.

Eine Fällung mit Fuchsin ergaben die folgenden Ionen in einer Konzentration von 0,2 mg/ml: CrO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, J^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, VO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{4-}$. Die Fällungen lassen sich jedoch nicht in Amylacetat lösen.

Weder eine Fällung noch eine extrahierbare Färbung wurde mit Mengen von 10 mg/ml der folgenden Anionen beobachtet: SeO_3^{2-}, Oxalat, Tartrat, Acetat, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, F^-, SiO_3^{2-}, GeO_3^{2-}, AsO_4^{3-}.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß mit Re^{IV}-Verbindungen (gegeben als K_2ReCl_6) keine extrahierbare Färbung und auch keine Fällung erhalten wurde.

Die Ionen, für die häufiger in der Literatur photometrische Bestimmungsmethoden unter Verwendung basischer Farbstoffe vorgeschlagen werden, wie etwa $SbCl_6^-$, BF_4^-, $GaCl_4^-$ und andere reagieren nur bei größeren Aciditäten unter Ausbildung anionischer Komplexe, die Färbungen verursachen. Unter den Bedingungen der hier gegebenen Arbeitsvorschrift stören sie nicht.

Wird die Re-Bestimmung unter den obigen Standardbedingungen (für reine Lösungen) vorgenommen, so stören die folgenden Stoffe die Analyse von 5,9 μg Re innerhalb des maximalen Meßfehlers von 4% nicht: 25 mg As (als Arsenat), 50 mg S (als Sulfat), 30 mg Acetat. Bei Gegenwart von 50 mg NaCl werden Pluswerte von 30%, bei Gegenwart von 10 mg Pluswerte von 7% gemessen. Obwohl Cl-Ionen nicht selbst extrahiert werden, beeinflussen sie die Re-Verteilung in größerer Menge und auf ihre Abwesenheit ist demnach zu achten.

Bei Gegenwart von 50 μg Mo und 5,9 μg Re werden Minuswerte von 5%, bei Gegenwart von 300 μg Mo und der gleichen Re-Menge Minuswerte von 15% gemessen. — Durch die Mo-Zugabe wird eine Fällung und damit ein Verbrauch an Fuchsin bedingt, das nicht mehr zur Re-Extraktion zur Verfügung steht. Außerdem schließt der entstehende Niederschlag der Fuchsin-Mo-Verbindung Re mit ein.

Eine Beseitigung der Mo-Störung läßt sich durch Zugabe von größeren Mengen $NaNH_4HPO_4$ und Aufkochen erreichen. Jetzt fällt auf Zugabe des Fuchsins zur abgekühlten Lösung kein Fuchsin-Mo-Niederschlag aus.

Läßt man jedoch nach dem Aufkochen der Re-Mo-Lösung mit Phosphat und dem Abkühlen eine Zeit von mehr als 20 min bis zur Fuchsinzugabe verstreichen,

so findet eine teilweise Aufhebung der komplexbildenden Wirkung des Phosphates statt und man beobachtet wieder stärkere Minuswerte. Sofortiger Fuchsinzusatz nach dem Abkühlen ist also angezeigt.

Auf die gleiche Weise kann der störende Einfluß von Wolframat aufgehoben werden, während beim Vanadat eine Komplexbildung mit Phosphat nicht gelingt.

Es ergibt sich somit die folgende praktische Arbeitsvorschrift:

8. Arbeitsvorschrift, Analysenbelege. Man gibt zu der 1—10 μg Re^{VII} und bis zu 1 mg Mo^{VI} enthaltenden Lösung, deren Volumen etwa 2 ml beträgt, 1 ml einer 8%igen Lösung von $NaNH_4HPO_4 + 4\,H_2O$, stellt einen p_H-Wert von 6—7 ein und erhitzt gerade bis zum Sieden. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und setzt sofort 1 ml Reagens (bestehend aus 0,75 ml Aceton und 0,25 ml 1%iger wäßriger Fuchsinlösung) zu, füllt auf 5 ml auf und extrahiert mit 5 ml Amylacetat 30 sec lang unter vorsichtigem Schütteln. Die durch Filtration durch ein trocknes Papierfilter (Schwarzband, 3 cm Durchmesser) geklärte organische Phase wird im Spektralphotometer (2 cm-Glasküvette) bei 555 nm gegen Amylacetat (oder besser gegen Vergleichslösung) gemessen. Der Re-Gehalt wird einer analog aufgestellten Eichkurve entnommen.

Bei Phosphatzusatz ist die Aufstellung einer neuen Eichkurve nötig. Diese ist in Abb. 2 zum Vergleich gegen phosphatfreie Lösungen eingetragen.

In Tab. 11 sind einige Re-Analysen aufgeführt, die nach der obigen Arbeitsvorschrift unter Phosphatzusatz erhalten wurden.

Tabelle 11. *Reproduzierbarkeit der colorimetrischen Rheniumbestimmung*

Gegeben µg Re	Gefunden µg Re	Gefunden Mittelwert
2,34	2,25; 2,45; 2,45; 2,30; 2,30	2,35
4,69	4,70; 4,80; 4,95; 4,65	4,78
7,04	7,00; 6,78; 7,10; 6,90; 6,90	6,91
11,70	12,00; 11,80; 11,80; 11,65	11,81

Standardabweichung* des Verfahrens aus obigen Werten: 0,12 μg Re.

Tabelle 12. *Rheniumanalysen bei Gegenwart von Molybdän*

Gegeben µg Re	Zusatz Mo mg	Gefunden µg Re
	0,3	6,02
	0,6	5,79
5,90	0,9	5,90
	1,2	5,85
	5,0	3,65

In Tab. 12 sind Re-Analysen bei verschiedenem Mo-Gehalt, durchgeführt nach der Arbeitsvorschrift unter Phosphatzusatz, angegeben.

Die Werte zeigen, daß 200fache Mo-Überschüsse keinen Fehler bedingen, der größer ist als die Standardabweichung, während jedoch bei etwa dem 1000fachen Überschuß der Re-Wert wesentlich zu tief liegt.

D. Abtrennung kleiner Rheniummengen vom Tetraphenylarsoniumkation durch Ionenaustausch

Die Untersuchung ergab, daß die Fuchsin-Perrhenat-Reaktion durch die Gegenwart größerer Tetraphenylarsoniumchloridmengen gestört wird. Das Tetraphenylarsoniumkation übernimmt nämlich bei der Farb-

* Berechnet nach[10].

reaktion die Trägerrolle des Fuchsins, so daß nicht ein dem Re entsprechender Anteil an diesem Farbstoff extrahiert und somit die Färbung zu schwach gefunden wird (siehe Tab. 13).

Tabelle 13. *Einfluß von Tetraphenylarsoniumchlorid auf die Fuchsin-Perrhenat-Colorimetrie*
Gegeben: 5,65 μg Re

Zusatz a. Tetraphenylarsoniumchlorid mg	Gefunden μg Re
0,5	5,50
1,0	5,55
5,0	3,95
10,0	3,20

Tabelle 14. *Überprüfung des Ionenaustausches zur Tetraphenylarsoniumabtrennung*
Versuchsbedingungen: Re-Lösung in 1 ml dest. Wasser aufgegeben; Zugabe von 0,5 ml Tetraphenylarsoniumchloridlösung (1%). Sonstige Versuchsbedingungen wie in der Arbeitsvorschrift.

Gegeben Re μg	Gefunden Prozent der Aktivität im Eluat
a) Re-Lösung und Waschwasser kalt aufgegeben	
0,9	94
10,2	89
b) Re-Lösung und Waschwasser heiß aufgegeben	
0,09	96
0,9	100
10,2	95
47,4	98

Eine Entfernung des störenden Tetraphenylarsoniumions kann nun mit Hilfe eines Kationenaustauschers erfolgen. Zu diesem Zweck wurde nach der folgenden Arbeitsvorschrift gearbeitet.

Arbeitsvorschrift. Die nach der Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid erhaltene Re-haltige $CHCl_3$-Phase wird in einem Quarzbechergläschen über einem Sparbrenner im Abzug vorsichtig abgedunstet, wobei darauf geachtet werden muß, daß nach der Entfernung des letzten $CHCl_3$ das Erhitzen sofort unterbrochen wird. Der Trockenrückstand wird in 1 ml dest. Wasser heiß aufgelöst. — Die so erhaltene Lösung wird heiß auf die Säule eines Kationenaustauschers gegeben (1,5 g Dowex 50, 8fach vernetzt, Korngröße 50—100 mesh, H-Form; Säule in Polyäthylenschlauch; Dimensionen: 50 mm lang, 4 mm ⌀). Die Lösung soll die Säule mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/5 min passieren. Es wird 2mal mit 2 ml heißem Wasser nachgewaschen. Das Eluat enthält das Rhenium. Nach Zugabe von 1 ml 8%iger $NaNH_4HPO_4$-Lösung wird auf 3 ml eingeengt und dann der Fuchsinreaktion zugeführt, wie es in der Arbeitsvorschrift auf S. 104 angegeben ist.

Der Schritt der Ionenaustauschtrennung wurde mit ^{186}Re überprüft.

Bei warmer Elution finden sich also im untersuchten Bereich von 0,1—50 μg Re im Mittel 97 $\pm$ 3% der vorgegebenen Re-Menge im Eluat wieder.

E. Prüfung des gesamten Analysenverfahrens

Zur Analyse von Mineralien und technischen Produkten kann somit das folgende Verfahren vorgeschlagen werden:

Schritt 1: Verdampfung im O_2-Strom (Arbeitsvorschrift siehe S. 91).

Schritt 2: Extraktion des in der Vorlage der Sublimationsapparatur aufgefangenen Rheniums mit Tetraphenylarsoniumchlorid und $CHCl_3$ nach Einstellen eines p_H-Wertes von 8,5 (Arbeitsvorschrift siehe S. 95).

Schritt 3: Abtrennung des Tetraphenylarsoniumkations durch Ionenaustausch (Arbeitsvorschrift siehe S. 105).

Schritt 4: Colorimetrische Bestimmung des abgetrennten Rheniums mit Hilfe der Fuchsin-Perrhenat-Reaktion (Arbeitsvorschrift siehe S. 104).

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Schritte wurde mit einer Re-Menge von 5,65 µg überprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 15.

Tabelle 15. *Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens*

Schritte		Wiedergefunden Re µg Mittelwert	Standardabweichung vom Mittelwert µg	Zahl der Bestimmungen
4	(Colorimetrie)	5,65	0,12	8
3+4	(Ionenaustausch + Colorimetrie)	5,45	0,21	8
2+3+4	(Extraktion + Ionenaustausch + Colorimetrie)	5,40	0,20	8

Das vorgeschlagene Arbeitsverfahren zeigt eine für praktische Zwecke genügende Genauigkeit. Weitere Versuche mit 2,82 und 11,30 µg Re zeigten, daß auch diese Mengen im Mittel zwischen 95 und 100% wiedergefunden wurden.

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens auf Minerale und technische Produkte zu untersuchen, wurden einige Mo-Glanze und Flugstäube, deren Re-Gehalt bekannt war, mit Hilfe des obigen Verfahrens — Schritt 1 bis 4 — analysiert, wozu ein Zeitbedarf von etwa 1 Std je Probe nötig war. Die Ergebnisse sind in Tab. 16 aufgeführt.

Tabelle 16. *Prüfung des Analysenverfahrens an Hand von Proben mit bekanntem Rheniumgehalt*

Angewandte Proben	Einwaage mg	Sollgehalt %	Re gefunden %
Mo-Glanz	100	0,0036	0,0045
		0,0036	0,0032
	50	0,012	0,011
	220	0,00096	0,00098
	100	0,0013	0,0017
			0,0008
	100	0,0019	0,0010
	50	0,014	0,0128
	20	0,014	0,013
	1	0,33	0,31
	1		0,30
Flugstäube	60	0,0047	0,0048
	65	0,0062	0,0069
	60	0,0096	0,0108

Die Flugstäube hatten etwa folgende Zusammensetzung: Pb 17%; S 15%; Zn 8%; Si 5%; As 3%; Fe 2%; Cu 1%; Bi 0,7%; Mo 0,5%; ferner wenig Mg, Ca, Al, C. Diese Bestandteile beeinflussen also die gezeigte Re-Bestimmung nicht.

Zur Überprüfung des Einflusses silicatischer Gangart wurde ein Mo-Glanz mit Feldspat fein zerrieben und verdampft. Bei einer Einwaage von 1 g dieses Gemisches fand sich statt des erwarteten theoretischen Gehaltes von $0{,}8 \cdot 10^{-4}$% ein Gehalt von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$%.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe von Fuchsin eine colorimetrische Bestimmung von Rhenium in Mengen von 1—10 μg mit einer Standardabweichung von 0,1 μg möglich ist. Ein Abtrennungsverfahren, bestehend aus Sublimation des Rheniums und dessen Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid gestattet die Anwendung der colorimetrischen Methode zur Erfassung von Rheniumgehalten von 10^{-1} bis 10^{-4} % in Mineralien und technischen Produkten.

Herrn Prof. Geilmann und Herrn Prof. Bock danke ich für anregende Diskussionen. Herrn Prof. Strassmann und Herrn Dr. Herrmann bin ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Hilfsmittel der radiochemischen Abteilung und für gegebene Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Andrew, T. R., u. C. H. R. Gentry: Analyst **82**, 372 (1957); vgl. diese Z. **162**, 68 (1958). — [2] Bankovskij, Ju. A., A. F. Ievinš u. E. A. Lukša: Ž. anal. Chim. **14**, 714 (1959); vgl. diese Z. **177**, 306 (1960). — [3] Geilmann, W.: Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorgan. Stoffe, Weinheim, 1960, Tafel 36. — [4] Geilmann, W., u. R. Neeb: diese Z. **151**, 401 (1956). — [5] Geilmann, W., u. A. Voigt: Z. anorg. allg. Chem. **193**, 311 (1930); vgl. diese Z. **90**, 227 (1932). — [6] Geilmann, W., F. W. Wrigge u. F. Weibke: Z. anorg. allg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Z. **105**, 364 (1936). — [7] Gosh, N.: Sci. and Cult. **23**, 657 (1958). — [8] Headridge, J. B.: Analyst **83**, 690 (1958); vgl. diese Z. **171**, 121 (1959/60). — [9] Hurd, L. C.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 11, (1936); vgl. diese Z. **109**, 52 (1937). — [10] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [11] Kassner, J. L., S. F. Ting u. E. L. Grove: Talanta (London) **7**, 269 (1961). — [12] Lazarev, A. J.: Ž. anal. Chim. **14**, 362 (1959); vgl. diese Z. **174**, 445 (1960). — [13] Lazarev, A. J.: Ž. obšc. Chim. **25**, 2198 (1955). — [14] Meloche, V. W., u. R. L. Martin: Analyt. Chemistry **28**, 1671 (1956); vgl. diese Z. **156**, 447 (1957). — [15] Meloche, V. W., R. L. Martin u. W. H. Webb: Analyt. Chemistry **29**, 527 (1957); vgl. diese Z. **159**, 144 (1957/58). — [16] Meyer, R. J., u. C. L. Rulfs: Analyt. Chemistry **27**, 1387 (1955); vgl. diese Z. **151**, 444 (1956). — [17] Noddack, W., u. I. Tacke: Naturwissenschaften **13**, 570 (1925). — [18] Peškova, V. M., u. M. J. Gromova: Vestnik. Moskov. Univ., **7**, Nr. 10, Ser. Fiz., Mat. i. Estestv. Nauk **7**, 85 (1952). — [19] Pilipenko, A. T., u. A. T. Obolonšik: Ukr. Chim. Ž. **24**, 506 (1958); vgl. diese Z. **173**, 441 (1960). — [20] Poluektov, N. S., L. I. Kononenko u. R. S. Lauer: Ž. anal. Chim. **13**, 396 (1958); vgl. diese Z. **168**, 69 (1959). — [21] Rjabčikov, D. I., u. A. I. Lazarev: Ž. anal. Chim. **10**, 228 (1955); vgl. diese Z. **150**, 371 (1956). — [22] Tribalat, S.: Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **3**, 113 (1949); vgl. diese Z. **130**, 441 (1949/50). — [23] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 305 (1939). — [24] Woolf, A. A.: J. Less-Common Metals **1**, 420 (1959). — [25] Yatirajam, V.: Dissertation Mainz 1955.

Dr. Klaus Beyermann,
Institut f. anorgan. Chemie u. Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Saarstraße 6

The National Research Center Dokki, Cairo, U.A.R.

Solochrome Black P.V. as a New Reagent in Chelatometry

Part I

The Acid-Base Properties of Solochrome Black P.V.

By

H. KHALIFA and S. W. BISHARA

With 7 Figures in the Text

(Received March 10, 1961)

The relation between structure and behaviour of a number of solochrome dyes have been recently investigated by KHALIFA and coworkers. Such compounds are characterised by exhibiting pronounced color changes as the acidity of their aqueous solutions is progressively changed, and further by formation of fairly stable colored chelates with a number of cations. This behaviour created the interest of studying the acid-base properties of Solochrome Fast Grey R.A.[6] (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzene-5-sulphonic acid MW 389.35), its use as a metallochromic[2] or a chromophoric[3–5,9,10] indicator, the acid-base properties of Solochrome Violet R.S.[7] (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy benzene-5-sulphonic acid MW 344.35) and its use as a chromophoric indicator[8] together with the influence of the presence and the absence of the nitro group in both compounds respectively. Fast Grey R.A. exhibits only one color change from distinct deep orange at the extreme acid p_H to distinct deep violet at the extreme alkaline p_H with the determined pK values of 3.83, 10.53 and 10.7 of the sulphonic, the orthoazohydroxy and the metaazohydroxy groups respectively. It has also proved to belong to chromophoric indicators as regards its chelates with Zr, Cu, V and Mo and to metallochromic indicators as regards its chelates with Bi, Th, Zn and Fe^{III}. Solochrome Violet R.S. exhibits two color changes from distinct orange (H_3D) to orange red (H_2D^-) and violet (HD^{2-} and D^{3-}), with the determined pK values of 4.35, 7.4 and 9.49 of the sulphonic, the orthoazohydroxy and the metaazohydroxy groups respectively. It has further proved to belong only to chromophoric indicators as regards its chelates with V and Mo which are not as stable as Fast Grey-V and Fast Grey-Mo compounds.

The close resemblance in structure between the above two dyes and Solochrome Black P.V. (1-azoparahydroxynaphthyl-2-hydroxybenzene-5-sulphonic acid MW 344.35) raised the questions what will be the diffe-

rence in behaviour of these two dyes and Solochrome Black P.V. towards changes of p_H and chelation with metal ions, and what will be the role of an azoparahydroxy group in comparison with that of an azometahydroxy group? In order to answer these questions it was deemed necessary to study the acid-base properties of Solochrome Black P.V. which is subsequently the aim of the present investigation.

The procedures applied for such a study were essentially the same as those previously used. In order to test the feasibility of applying the dye under investigation as an acid-base indicator we carried out a great number of volumetric titrations using solutions of different normalities between 0.01 and 0.1 of several acids including the mineral, the mono-, di- and tribasic acids and the corresponding normalities of standard sodium hydroxide solution, in presence of few drops of 0.05 per cent dye solution. For the sake of comparison the above acids were all standardized either volumetrically against sodium hydroxide solutions in presence of the suitable well known indicators or potentiometrically using the platinum electrode in conjunction with the saturated calomel electrode for detecting the end-points.

Experimental

0.001 M dye solution is prepared by dissolving 0.0345 g of the powdered product (mol wt. 344.35) into 100 ml of bidistilled water.

$4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution is prepared by diluting 1 ml of 0.001 M dye solution with water up to 25 ml after addition of 10 ml of the desired buffer solution.

0.01 M sodium hydroxide solution is prepared by dilution of a standard more concentrated one.

The acidic buffer solutions consisted of sodium acetate-hydrochloric acid mixtures (p_H 1—5).

The alkaline buffer solutions consisted of ammonium chloride-ammonium hydroxide mixtures (p_H 8—11).

The buffer solutions of p_H values 6—7.5 consisted of potassium dihydrogen phosphate-sodium hydroxide mixtures.

Different acid solutions. 0.01—0.1 N hydrochloric, nitric, sulphuric, acetic, oxalic, malonic, tartaric, succinic and phosphoric acid solutions were prepared and standardized according to the recommended procedures.

The absorbance measurements were carried out using $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solutions of different p_H values by the aid of a Universal Coleman Spectrophotometer, Model 14, using pure water as the blank.

Potentiometric Titration of Solochrome Black P.V. 20 ml of 0.001 M dye solution were allowed to pass slowly through a Dowex 50 (Dow Chem. Co. USA) cation exchange resin column 18 cm long and 15 mm in diameter which was previously treated with 1:3 hydrochloric acid solution and thoroughly washed with water. The violet red colored solution of the sodium salt of the dye left the column without any remarkable change in color in contradistinction from the elutes of Fast Grey R.A. or Solochrome Violet R.S. obtained under the same conditions, which were deep orange in color. The elute was collected in a 100 ml volumetric flask. The column was then washed with water and the volume was made with the washings up to the mark. After mixing well the solution ($2 \cdot 10^{-4}$ M), 25 ml portions were titrated against 0.01 M sodium hydroxide solution using a platinum electrode

for detecting the equivalence points. A saturated calomel electrode was used as the other half cell. The potentials were read on a potentiometer type Cambridge Instrument Co. Ltd., England, connected to a Spot galvanometer. The alkali hydroxide solution was delivered from a 5 ml microburette the tip of which was kept immersed in the dye solution.

The p_H values at each alkali addition were determined by aid of a p_H meter type Radiometer Copenhagen with glass and calomel electrodes, in the course of titrating 25 ml portions of the above elute against the same alkali hydroxide solution.

Results and Discussion

The titration curve representing the neutralisation of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M dye solution in the acid form against 0.01 M sodium hydroxide solution (curve *A*, Fig. 1) exhibits two distinct steps of neutralisation, the first of which, is attended with an inflection amounting to 55 mv per 0.1 ml titrant in comparison with that of 78 mv in the case of solochrome Violet, and the second step is represented by a well defined jump amounting to 50 mv per 0.1 ml titrant in comparison with that of 40 mv in the case of Solochrome Violet.

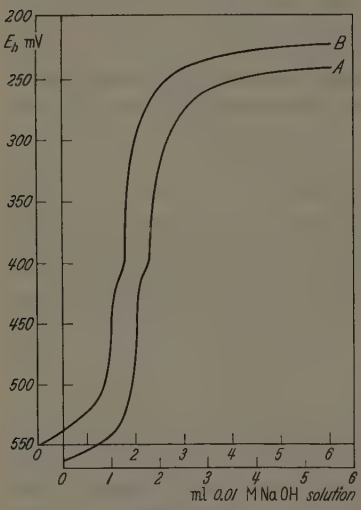


Fig. 1. Curve *A*. Titration of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution of Solochrome Black P.V. against 0.01 M NaOH solution. Curve *B*. Titration of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution Eriochrome Black T against 0.01 M NaOH solution

The first step corresponds to the neutralisation of the sulphonic acid group and the second to one of the phenolic groups, the second phenolic group being unrepresented by a distinct region on the curve. That the change in color from violet red to violet just after the addition of the alkali amount required to establish the first inflection (1.5 ml 0.01 M NaOH) is a proof that the sulphonic acid group is responsible for this weak acid-base color change which occurs at a p_H value of ~ 6. That the corresponing alkali required to establish the first inflection in the case of Solochrome Violet amounted only to 0.55 ml 0.01 M NaOH solution at a p_H value of ~ 6 indicates that the sulphonic hydroxyl group in S.B.P.V. is not readily ionised. This is probably attributed to the $+I + T$ effect[1] of the hydroxyl group in the para position with respect to the azo group. The resulting electronic shift may proceed to develop more or less a

quinoid structure. This $+I+T$ effect should probably suppress the ionisation of the sulphonic hydroxyl group. The second acid-base color change to bluish violet via distinct blue occurring after the addition of 1.8 ml 0.01 M NaOH solution (p_H 7.7) is a proof that one of the phenolic groups is responsible for this acid-base color change. This color change cannot be attributed to the neutralisation of the phenolic group attached to the benzene ring as in the case of Solochrome Violet since the quinonoid structure has apparently two effects. The first of these is to enhance the ionisation of the phenolic group attached to the naphthalene ring and the second is to aid chelation between the benzene-hydroxyl group and the azo group, thus retarding the ionisation of this phenolic group. This is in harmony with the relatively high jump in potential attending the second acid-base color change and further with the fact that the fully ionised form of the free acid to which is attributed the third acid-base color change from distinct blue to violet red occurs at a p_H value above 11. A value of $\sim$ 11 may thus be taken as representing pK_3.

The fact that this behaviour approximates that of Eriochrome Black T (E.B.T.) created our interest to compare between the behaviour of the two dyes after subjecting E.B.T. to the same treatment described above and obtaining a neutralisation curve as represented by the curve *B* (Fig. 1). The two curves in this figure are identical as regards the neutralisation of the sulphonic and one of the phenolic groups.

The p_H values corresponding to the different steps of neutralisation of Solochrome Black P.V. were computed from the plot of volume of alkali hydroxide versus p_H values (curve *A*, Fig. 2), which is represented by an identical curve to that obtained potentiometrically or to that representing the behaviour of E.B.T. under the same conditions (curve *B*, Fig. 2). The p_H values at half neutralisation (pK) of the functioning groups of the two above dyes together with those of Solochrome Violet amount respectively to 4.09, 7.0 (S.B.P.V.), 4.14, 6.35 (E.B.T.) and 4.35 and 7.4 (S.V.R.S.). The pK value of 6.35 is in excellent agreement with that of 6.3 obtained by other authers[12]. These data suggest the same behaviour towards chelation with metal ions of both S.B.P.V. and E.B.T. and hence the application of the former as a suitable indicator in titrations with EDTA at p_H 10 (Part II).

The pK values of the two functioning groups are also evaluated by aid of the plot of p_H values against log (acid)/(salt) = X (Fig. 3). The intersects of the two straight lines of this figure with the p_H axis ($X = 0$) give values of 4.14, 6.35 (E.B.T) and 4.07, 7.0 for pK and pK_2 respectively.

The influence of the presence of the phenolic group attached to the naphthalene ring in both S.B.P.V. and S.V.R.S. molecules, the former in para and the latter in meta position with respect to the azo group manifests itself in the corresponding pK values of 7.0 and 9.49 respec-

tively. This is again attributed to the enhanced ionisation of the naphthophenolic group as the molecule of S.B.P.V. assumes the quinonoid structure.

Another evidence in favour of the enhanced ionisation of the naphthophenolic group is the well known fact that para hydroxy azo compounds are more acidic than the corresponding ortho hydroxy azo compounds, for example, in the case of the two dye stuffs Orange I and Orange II the pK_2 values amount to 8.2 and 11.4 respectively.

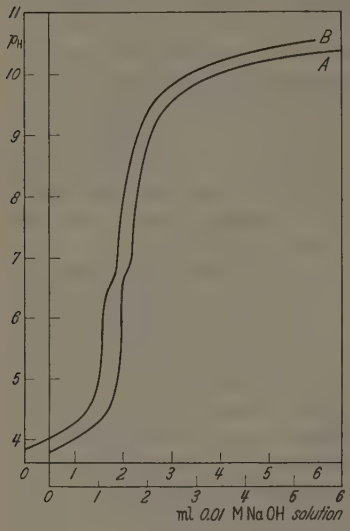


Fig. 2

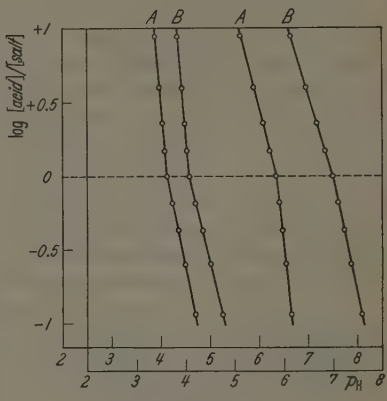
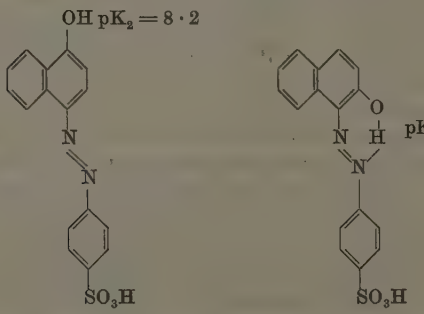


Fig. 3

Fig. 2. Curve *A*. Relation between p_H values of 25 ml of $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution of Solochrome Black P.V. and 0.01 M NaOH solution added progressively. Curve *B*. Relation between p_H values of 25 ml $2 \cdot 10^{-4}$ M free acid solution of Eriochrome Black Tand 0.01 M NaOH solution added progressively

Fig. 3. Curves *A* for E.B.T. Curves *B* for S.B.P.V.



Orange I Orange II

Variation of Absorbance of Solochrome Black P.V. with p_H

The absorbance of $4 \cdot 10^{-5}$ M Solochrome Black P.V. solutions buffered to the various p_H values 1—13 were measured at different wave lengths between 400 and 700 nm. The results are graphically represented in Fig. 4 and 5. Curve 1, Fig. 4 represents the absorbance of six solutions covering the range of p_H values 1 to 6 and exhibiting the same maximum absorbance at a wave length of 540 nm. This result indicates that the

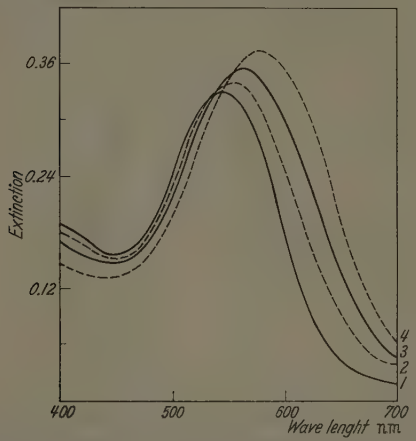


Fig. 4. Spectral absorbance of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution in the range of p_H values 1.55 to 6.03 (curve *1*), 6.60 (curve *2*), 7.05 (curve *3*) and 7.56 (curve *4*)

weak color change from violet red to violet attending the neutralisation of the sulphonic acid group has no influence on the absorbance of the dye solution under the prevaling conditions. Curves 2, 3 and 4, Fig. 4 represent the absorbance of the dye solution at p_H values 6.52, 6.97 and 7.47 exhibiting maximum absorbance at 555, 565 and 580 nm respectively. The shift in the maximum absorbance from 540 to 580 nm with rise of p_H up to 7.47 corresponds to the neutralisation of the naphtho-phenolic group which is attended by the color change from violet to bluish violet. The intersection of the three curves 1, 2 and 3 at a wave length of 540 nm represents the isosbestic point obtained in the range of p_H 1 to 7.

The curves 1, 2, 3 and 4, Fig. 5 represent the absorbance of the dye solution at p_H values 8.15, 9.03, 10 and 11 respectively. The wave length of 610 nm represents the isosbestic point obtained in the alkaline p_H range 8 to 10 indicating thus a shift in the maximum absorbance amounting to 30 nm which is attributed to the change in color from bluish violet to distinct blue corresponding to the complete neutralisation of the above mentioned

phenolic group. The small shift in maximum absorbance from 610 to 595 nm as represented by curve 4 goes parallel to the change in color of the dye solution at higher p_H values than 11 from distinct blue to bluish violet and finally to distinct violet red, which is the color of the solution of the fully ionised from of the dye (D^{3-}).

The influence of the presence of the naphtho-phenolic group in the molecule of Solochrome Black P.V. in para position with respect to the

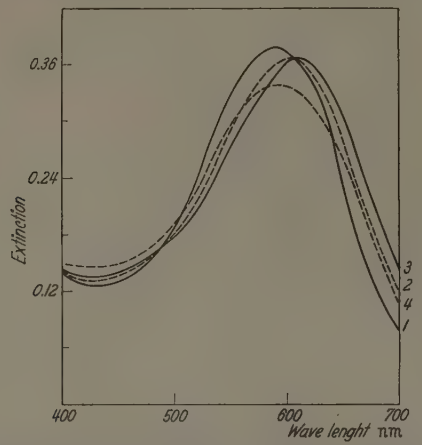


Fig. 5. Spectral absorbance of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M dye solution in the range of p_H values 8.17 (curve *1*), 8.98 (curve *2*), 9.98 (curve *3*) and 10.90 (curve *4*)

azo group in comparison with its presence in the molecule of Solochrome Violet R.S. in meta position with respect to the azo group may be well preceived by following the color changes which take place with rise of p_H as represented by the following equilibria, involving for the sake of comparison, those of Eriochrome Black T.

Solochrome Black P.V.

$$H_3D \xrightleftharpoons[pK_1\ 4.09]{-H} H_2D^- \xrightleftharpoons[pK_2\ 7.0]{-H} HD^{2-} \xrightleftharpoons[pK_3 \sim 11]{-H} D^{3-}$$

	violet red	violet	bluish	violet-blue	violet
p_H	3.85	6.77	7.7	8.97	> 11

Solochrome Violet R.S.

$$H_3D \xrightleftharpoons[pK_1\ 4.35]{-H} H_2D^- \xrightleftharpoons[pK_3\ 7.4]{-H} HD^{2-} \xrightleftharpoons[pK_2\ 9.49]{-H} D^{3-}$$

	orange	orange red	violet	violet
p_H	4.05	5.78	8.93	9.79

Eriochrome Black T.

$$H_3D \xrightarrow[pK_1\ 3.85]{-H} H_2D^- \xrightarrow[pK_2\ 6.35]{-H} HD^{2-} \xrightarrow[pK_3\ 11.5]{-H} D^{3-}$$

wine red	bluish violet	blue	reddish orange
p_H 3.85	6.35	6.7	> 12

Fig. 6 and 7 show the relation between p_H and extinction as measured at 610 nm of $4 \cdot 10^{-5}$ M solochrome Black P.V. solution without treatment or after passing through the Dowex 50 resin column in the hydrogen

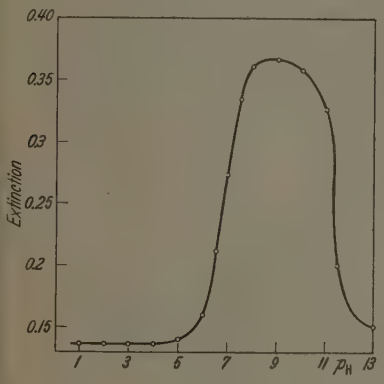


Fig. 6

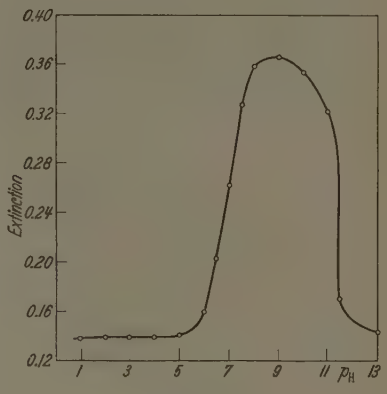


Fig. 7

Fig. 6. Extinction versus p_H values of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M solution at 610 nm

Fig. 7. Extinction versus p_H values of 25 ml of $4 \cdot 10^{-5}$ M free acid solution at 610 nm

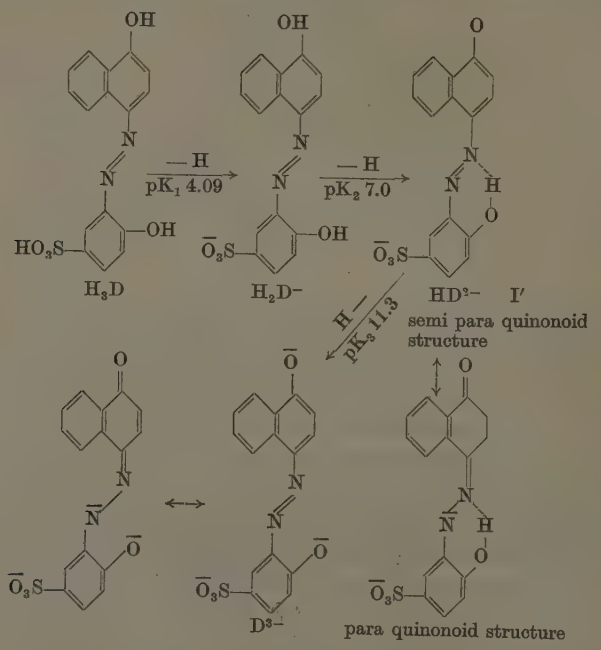
form respectively. Both curves representing such measurements exhibit not only one ascending part corresponding to one color change as in the case of Solochrome Violet or Fast Grey (orange-violet), but also an identical descending part which was represented by a horizontal plateau in the case of the other two dye stuffs. The ascending part represents the neutralisation of the naphtho-phenolic group attended by the second color change from violet to blue, the first being weak is only represented by the first horizontal part of the curve corresponding to the neutralisation of the sulphonic acid group. The descending part represents the formation of the fully ionized form D^{3-} which is attended by the color change from blue to violet at higher p_H values. We may take the p_H values at half the ascending and descending waves as representing pK_2 and pK_3 which amount to 7.0 and 11.3 respectively and which coincide closely with the above mentioned values.

Molecular Formula and Mode of Ionisation and Chelation of Solochrome Black P.V.

The free acid has the structural formula I manifesting distinct acidic properties due to the presence of the sulphonic acid group and the naphtho-phenolic group. The OH attached to the benzene ring manifests but poor acid properties owing to its tendency to form a chelate ring with the azo group. (See below).

The three steps of ionisation of Solochrome Black P.V. may be represented by the following formulae:

I

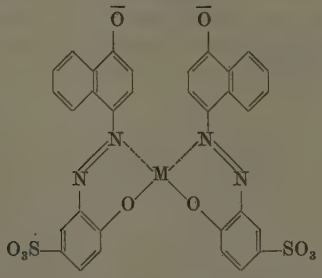


It is well known that para hydroxy azo-derivatives are tautomeric with the quinone hydrazone form I′. Since the paranaphthoquinonoid structure is more stable than the orthobenzenoid structure, the naphthalene-hydroxyl group will possess more pronounced acid character than the benzene-hydroxyl group.

As to the mode of chelation of S.B.P.V. with metal ions we investigated the molecular ratio of the magnesium complex spectrophotometrically. We found that 2.6 ml 0.05 percent dye solution react stoechiometrically

with 50 μg Mg. The molecular weight of the dye is calculated to be 312 in comparison with the exact mol. wt. of 344 on basis that the dye is monobasic and thus the molecular ratio is 1 mole Mg to 2 moles of the dye.

Inspite of the fact that the benzene hydroxyl group is chelated with the azo group yet it is expected that this hydroxyl group is the centre of chelation with a bivalent ion. At p_H 10 two oxygen ions of two benzene-hydroxyl groups in two molecules together with two nitrogen atoms of the azo group will serve as ligand atoms which permit bonding with an equal number of coordination positions of the metal ion. Although the ionisation of the benzene hydroxyl group occurs at higher p_H values than 11, at p_H 10 there will be a sort of competition between the metal ion and the hydrogen of this hydroxyl group so that chelation takes place at this p_H value with the development of the same violet color as that of the fully ionised form of the dye. The chelation complex may be represented by the next formula:



Application of Solochrome Black P.V. as an Acid-Base Indicator

The results of titrating different volumes of the above mentioned acids against standard sodium hydroxide solutions, using the present dye as indicator together with other well known ones, indicate that with exception of hydrochloric, sulphuric and phosphoric acids sharp and accurate end points can be obtained if the alkali hydroxide solution is the titrant, the color change being from violet red to bluish violet (p_H range 7.5—10) at the equivalence points. If the order of the titration is the reserve, the change in color from bluish violet to violet red although sharp enough does not correspond accurately to the theoretical endpoint. With hydrochloric, sulphuric and phosphoric acids the errors involved amounted in the average to 1.6, 1.7 and 1.25 per cent respectively.

Since we have proved that the acid-base color change of Solochrome Black P.V. occurs within the p_H range of 7.5—10, it is expected that such an indicator will be a suitable one for titrating the weaker acids with a strong alkali hydroxide. The results obtained are in agreement with the above fact.

Summary

The acid-base properties of Solochrome Black P.V. have been studied with the object of applying it as a metallochromic or as a chromophoric indicator. The pK values of 4.1, 7.0 and ~ 11 corresponding to the three steps of ionisation of the free acid were evaluated by aid of the relation between log (acid)/(salt) and p_H values obtained during the course of the potentiometric titration of the free acid with a free base together with the E—p_H relation. The molecular ratio of the magnesium-dye chelate and its mode of chelation are given.

Zusammenfassung

Die Eigenschaften des Farbstoffs Solochrome Black P.V. werden im Hinblick auf seine Verwendung als Metall- oder Farbindicator untersucht. Entsprechend den drei Dissoziationsstufen der freien Säure werden pK-Werte von 4,1, 7,0 und ~ 11 gefunden. Diese werden mit Hilfe der Beziehungen zwischen log [Säure]/[Salz] und p_H sowie zwischen E und p_H ausgewertet. Bildung und Zusammensetzung des Mg-Farbstoff-chelats werden näher untersucht.

References

[1] Ingold, C. K.: Structure and Mechanism in organic Chemistry, Bell and Sons Ltd. London, 1953, pp. 247—252. — [2] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 194 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 370 (1958). — [3] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 318 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 56 (1958). — [4] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 310 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 138 (1959). — [5] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **158**, 103 (1957). — [6] Khalifa, H., A. M. Amin and F. A. Osman: Z. analyt. Chem. **172**, 167 (1960). — [7] Khalifa, H., and S. W. Bishara: Z. analyt. Chem. **178**, 184 (1960/61). — [8] Khalifa, H., and S. W. Bishara: Z. analyt. Chem. **178**, 345 (1960/61). — [9] Khalifa, H., and A. Farag: Z. analyt. Chem. **158**, 109 (1957). — [10] Khalifa, H., and M. R. Zaki: Z. analyt. Chem. **158**, 1 (1957). — [11] Müller, J. B., L. Blangey and H. E. Fierz-David: Helv. chim. Acta **35**, 2579 (1952). — [12] Schwarzenbach, G.: Complexometric Titrations, Methuen & Co. Ltd. London, Intersci. Publ. Inc. New York, 1957, p. 30.

Dr. H. Khalifa, Prof. Assist., Cairo University, Faculty of Science Giza, Egypt, U. A. R.

Aus dem chemischen Institut der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Zur Farbreaktion der Naphthole und Naphtholsulfosäuren mit 4-Aminoantipyrin

Von

J. Kolšek, M. Perpar und V. Raznožnik

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1961)

Die Farbreaktion zwischen 4-Aminonantipyrin und aromatischen Aminen wurde im Jahre 1939 durch Eisenstaedt[3] entdeckt. Wenige Jahre später berichtete derselbe Autor über die Kondensation von 4-Aminoantipyrin mit Phenolen im alkalischen Medium in Gegenwart von Oxydantien. Nach der Feststellung von Emerson verläuft die Kondensation nur im Falle, daß die p-Lage zur Hydroxygruppe frei oder mit Halogenen, $-SO_3H$, -COOH, -OH oder $-OCH_3$ besetzt ist, wobei in den letzten Fällen während der Kondensation vermutlich eine Abspaltung der Substituenten stattfindet. Da die Kondensation zwischen Phenolen und 4-Aminoantipyrin zu farbigen Produkten führt, benutzten Gottlieb u. Marsh[10] diese Reaktion zur Analyse der phenolhaltigen Insecticide. Später wurde diese Farbreaktion durch Martin[12] zu einer colorimetrischen Methode für quantitative Phenolbestimmungen ausgearbeitet. Er stellte fest, daß die Farbintensität bei der Reaktion in starkem Maße von der Basizität der Lösung abhängig ist, was später durch Emerson[5] bestätigt wurde. Ettinger u. Mitarb.[8] sowie Drabek[2] haben den Einfluß weiterer Faktoren, die für die Farbbildung verantwortlich sind, z. B. p_H, Lösungsmittel, Mengenverhältnisse der Reaktionspartner, Reihenfolge der Reagentienzugabe unter anderem studiert. Ettinger fand die Farbreaktion zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung verschiedener Phenole geeignet. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode zur Phenolbestimmung in Abwässern wurde durch Ettinger[9] und Dannis[1] geprüft. Emerson[4–7] und später Rosenblatt[14] bemerkten, daß die Kondensationsprodukte des 4-Aminoantipyrins mit einwertigen Phenolen, die keine weiteren sauren funktionellen Gruppen enthalten, in Chloroform löslich sind. Die Anwesenheit saurer Substituenten im Phenolmolekül hebt dagegen die Löslichkeit im Chloroform auf. Nach Angaben von Ettinger[9] liegt das Absorptionsmaximum der gefärbten Kondensationsprodukte von 4-Aminoantipyrin mit Phenol und einigen einwertigen anderen Phenolen in wäßriger Lösung bei 510 nm, in Chloroform dagegen bei

460 nm. Der gebildete Farbstoff ist in Chloroform beständiger als in Wasser. Die Struktur der gefärbten Kondensationsprodukte versuchte Emerson[7] durch Hydrolyse zu klären, indem er einerseits das dabei gebildete Chinon identifizierte, andererseits das abgespaltene 4-Aminoantipyrin diazotierte und mit 2-Naphthol kuppelte.

Tabelle

Substanz	Farbe der wäßrigen Lösung	λmax. nm	Farbe in Chloroform	λmax. nm	Eignung für quantitative Messungen
1-Naphthol-2-sulfosäure	rot	510	unlöslich	—	+
1-Naphthol-3-sulfosäure	lilarot	540	unlöslich	—	+
1-Naphthol-4-sulfosäure	rot	510	orange	460	+
1-Naphthol-5-sulfosäure	lilarot	525	unlöslich	—	+
1-Naphthol-6-sulfosäure	rot	510	unlöslich	—	+
1-Naphthol-7-sulfosäure	rot	510	unlöslich	—	+
1-Naphthol-8-sulfosäure	orangerot	470	unlöslich	—	+
1-Naphthol-3,6-disulfosäure	lilarot	550	unlöslich	—	+
1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure	rotbraun	475	unlöslich	—	+
2-Naphthol-1-sulfosäure	grün (unbeständig)	—	—	—	—
2-Naphthol-5-sulfosäure	grün (unbeständig)	—	—	—	—
2-Naphthol-6-sulfosäure	grün (unbeständig)	—	—	—	—
2-Naphthol-7-sulfosäure	blaugrün (unbeständig)	—	—	—	—
2-Naphthol-8-sulfosäure	lilarot	550	unlöslich	—	+
2-Naphthol-3,6-disulfosäure	grün (unbeständig)	—	—	—	—
2-Naphthol-6,8-disulfosäure	blaugrün (unbeständig)	—	—	—	—
1-Naphthol	rot	510	orange	460	+
2-Naphthol	grün	—	gelb	390	+

Die beschriebene Farbreaktion zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Phenole ist relativ einfach, schnell durchführbar und die benötigten Reagentien sind ziemlich beständig. Die Kondensation verläuft im alkalischen Medium (optimaler p_H-Bereich 9,8—10,2), da sich in neutraler Lösung das 4-Aminoantipyrin selbst zu sogenanntem Antipyrilrot kondensiert. Das Ziel unserer Arbeit war, den Anwendungsbereich dieser Farbreaktion auf die quantitative colorimetrische Bestimmung der Naphthole und Naphtholsulfosäuren auszudehnen.

Die Versuche wurden durchgeführt mit 1-Naphthol und 2-Naphthol, den 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-Sulfosäuren von 1-Naphthol, den 1-, 5-, 6-, 7-, 8-Sulfosäuren von 2-Naphthol, der 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, den

3,6- und 6,8-Disulfosäuren von 2-Naphthol und der 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure. Die Farbe der gebildeten Kondensationsprodukte ist bei 1-Naphthol und seinen Sulfosäuren beständig und die Farbreaktion deshalb für quantitative Bestimmungen geeignet. Bei den Sulfosäuren des 2-Naphthols nimmt die Farbintensität der Lösung rasch ab und kann deshalb nicht für quantitative Messungen herangezogen werden. Ausnahmen bilden 2-Naphthol und 2-Naphthol-8-sulfosäure. Während bei der 2-Naphthol-8-sulfosäure schon die wäßrige Lösung des Farbstoffes ziemlich beständig ist, muß beim 2-Naphthol das grün gefärbte Kondensationsprodukt mit Chloroform extrahiert werden. Die so erhaltene gelbe Lösung ist im Gegensatz zur wäßrigen stabil. Eine Übersicht über die Farbreaktion der einzelnen Sulfosäuren mit 4-Aminoantipyrin gibt die Tabelle.

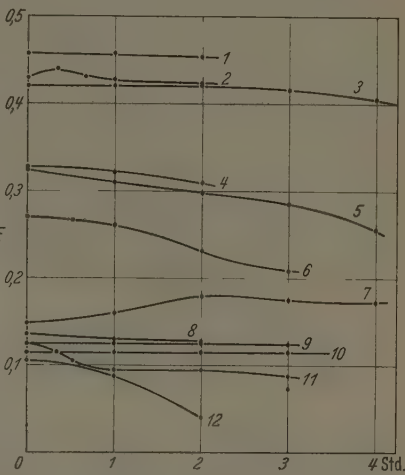


Abb. 1. Änderung der Farbintensität mit der Zeit. *1* 1-Naphthol-2-sulfosäure, *2* 2-Naphthol, *3* 1-Naphthol, *4* 1-Naphthol-7-sulfosäure, *5* 1-Naphthol-6-sulfosäure, *6* 1-Naphthol-5-sulfosäure, *7* 1-Naphthol-8-sulfosäure, *8* 1-Naphthol-3-sulfosäure, *9* 1,8-Dihydroxy-naphthalin-3,6-disulfosäure, *10* 1-Naphthol-4-sulfosäure, *11* 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, *12* 2-Naphthol-8-sulfosäure

Bei den für quantitative Messungen in Betracht kommenden Farbreaktionen wurde die Abhängigkeit der Farbintensität von der Zeit studiert. Bei der Mehrzahl der Sulfosäuren ist eine geringe Extinktionsabnahme mit der Zeit wahrnehmbar, bei einigen Substanzen ist die Farbe dagegen mehrere Stunden beständig. Bei der 1-Naphthol-8-sulfosäure erreicht die Extinktion erst nach etwa 2 Std ihr Maximum. Die Abhängigkeit der Farbintensität von der Zeit ist in Abb. 1 dargestellt.

Sämtliche photometrische Messungen wurden mit dem Spektralphotometer UNICAM in 1 cm-Küvetten durchgeführt. Die erhaltenen Eichkurven (Abb. 2) zeigen einen linearen Verlauf bis zu der Konzentration von 10 μg/ml. Zur Aufstellung der Eichkurven führten wir die Farbreaktion zwischen Naphtholsulfosäuren und 4-Aminoantipyrin in wäßriger Lösung durch. Wenn das gebildete Kondensationsprodukt in Chloroform löslich ist, kann durch Extraktion in die organische Phase und darauffolgende Messung ihrer Extinktion die Empfindlichkeit der Farbreaktion auf etwa den 10fachen Betrag gesteigert werden. Auf diese

Weise wurden die Eichkurven für 1- und 2-Naphthol und für die 1-Naphthol-2-sulfosäure aufgestellt.

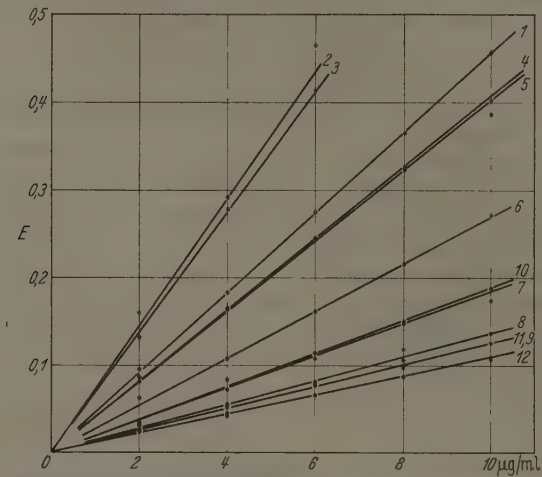


Abb. 2. Eichkurven zur Naphtholsulfosäurebestimmung. (Erklärung zu *1*—*12* siehe Abb. 1). (Die Konzentration der 1-Naphthol-4-sulfosäure und der beiden Naphthole ist 1/10 der angegebenen)

Arbeitsvorschrift. 500 ml einer wäßrigen Naphtholsulfosäurelösung, die bis zu 10 µg/ml enthalten kann, wird mit 1 ml 6 n Ammoniaklösung versetzt, wonach der p_H-Wert der Lösung etwa 10 betragen soll. Darauf wird 1 ml der 4-Aminoantipyrinlösung und 1 ml der Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung hinzugefügt, die Messung erfolgt sofort nach dem Reagenszusatz. Als Vergleichslösung dient eine wäßrige Lösung der Reagentien. Soll die Messung nach der Extraktion des gebildeten Farbstoffes in Chloroform erfolgen, geht man von einer Lösung aus, die höchstens 1 µg der Naphtholsulfosäure/ml enthält. 1-Naphthol und 2-Naphthol, die in Wasser unlöslich sind, werden in 10 ml Äthanol gelöst und mit Wasser auf 500 ml verdünnt. Die Farbreaktion wird wie oben durchgeführt, die gefärbten Kondensationsprodukte werden unmittelbar nach dem Reagenszusatz 3mal nacheinander mit je 25, 20 und 15 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in einem 50 ml-Meßkolben mit reinem Chloroform bis zur Marke aufgefüllt, die Extinktionen werden gegen die mit Chloroform extrahierte wäßrige Reagentienlösung gemessen.

Reagenslösungen. 3%ige wäßrige Lösung von 4-Aminoantipyrin; 6 n Ammoniaklösung; 2%ige wäßrige Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) (die Lösung wird nach dem Ansetzen filtriert).

Zusammenfassung

Die photometrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Phenole mit 4-Aminoantipyrin wurde auf Naphthole und einige Naphtholsulfosäuren ausgedehnt. Die 1-Naphtholsulfosäuren geben in wäßriger Lösung eine beständige Rotfärbung, die Reaktion folgt bis zu einer

Konzentration von 10 μg/ml dem Beerschen Gesetz. Bei der 2-Naphtholreihe kann man die Methode nur bei 2-Naphthol und 2-Naphthol-8-sulfosäure anwenden. In den Fällen wo der gebildete Farbstoff in Chloroform löslich ist, wird durch Überführung in die organische Phase die Empfindlichkeit der Methode etwa 10fach gesteigert.

Literatur

[1] DANNIS, M.: Sewage ind. Wastes **23**, 1516 (1951). — [2] DRABEK, B.: Chem. Techn. **9**, 77 (1957). — [3] EISENSTAEDT, E.: J. org. Chemistry **3**, 153 (1939). — [4] EMERSON, E.: J. org. Chemistry **8**, 417 (1943). — [5] EMERSON, E., u. K. KELLY: J. org. Chemistry **13**, 532 (1948). — [6] EMERSON, E., K. KELLY, H. BEACHAM u. L. BEEGLE: J. org. Chemistry **9**, 226 (1944). — [7] EMERSON, E., u. J. SAGAL: J. org. Chemistry **13**, 535 (1948). — [8] ETTINGER, M. B., u. C. C. RUCHHOFT: Analyt. Chemistry **20**, 1191 (1948). — [9] ETTINGER, M. B., C. C. RUCHHOFT u. R. J. LISHKA: Analyt. Chemistry **23**, 1783 (1951); vgl. diese Z. **189**, 57 (1953). — [10] GOTTLIEB, S., u. P. B. MARSH: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 16 (1946). — [11] LACOSTE, R. J., S. H. VENABLE, u. J. C. STONE: Analyt. Chemistry **31**, 1246 (1959); vgl. diese Z. **176**, 394 (1960). — [12] MARTIN, R. W.: Analyt. Chemistry **21**, 1419 (1949); vgl. diese Z. **132**, 199 (1951). — [13] PFEIFER, S.: Pharmazie **13**, 12 (1958). — [14] ROSENBLATT, D. H., M. M. DEMEK u. J. EPSTEIN: Analyt. Chemistry **26**, 1655 (1954); vgl. diese Z. **147**, 224 (1955).

Frau Prof. Dr. MARIJA PERPAR,
Chemisches Institut der Universität Ljubljana, Murnikova ul. 6 (Jugoslawien)

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

Decomposition of Hexacyanoferrate(II) in Analysis

Part VI*

Catalytic Method for the Detection of Silver

By

I. KRALJIĆ

(Received October 29, 1959)

Already T. PINTER[7] used the decomposition of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ for the detection of traces of mercury. The test was based on the decomposition of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ under the influence of Hg-ions in a weakly acid solution; the product so obtained was soluble Berlin Blue. FEIGL and CALDAS[3] published a paper in which they described the detection of Hg, Ag, Ag-halides, Pd and $[Fe(CN)_6]^{4-}$. In the presence of these metals demasking of Fe^{2+} takes place, which in turn reacts then with 2,2′-dipyridyl.

* Part V.: Acta Pharm. Jug., **10**, 37 (1960).

In examining the interferring influence of Ag^+ in the spot test for mercury[5] as well as by developing a spot test for silver[6], both of which were based on the decomposition of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ in the presence of nitrosobenzene[1], it was found that even traces of silver favoured the formation of Berlin Blue, the normal product being otherwise (with excess nitrosobenzene) $[Fe(CN)_5 \cdot NO \cdot C_6H_5]^{3-}$.

With the tests with only Ag and no Hg and nitrosobenzene under similar conditions as in the test for Hg[5] an extreme sensitivity was observed. The product of decomposition was Berlin Blue. In the conditions of this test, similarly to the action of Hg[7,8] under the action of traces of silver on $[Fe(CN)_6]^{4-}$ in excess, a part of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ decomposes to Fe^{2+} and 6 CN^-. Fe^{2+} in presence of O_2 (from solution and atmosphere) then oxidises to Fe^{3+} which reacts with the undecomposed $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ions producing blue colour, or, in the presence of very small quantities of Ag^+—a green colour.

The great sensitivity of this test is based on the fact that (under optimum conditions) one Ag^+ ion is capable of splitting off several hundreds of CN-groups from $[Fe(CN)_6]^{4-}$, enabling thus the production of larger quantities of Berlin Blue.

Experimental

Reagents. *$AgNO_3$*. 0.01 molar solution was used as stock solution. The diluted solutions were obtained daily by diluting the solution with redistilled water. On prolonged standing very diluted solutions undergo a change of concentration due to adsorption on the glass.

Acetate Buffer. 1 molar solution, p_H 3.5.

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, 0.2% solution. In order to obtain greatest sensitivity, the solution should be prepared freshly each day, and protected from direct sunlight.

All reagents used were of c.p.-grade.

Working Method. The spot tests were carried out in dry microtest tubes by placing (on the bottom) one drop of the diluted $AgNO_3$ solution, then adding one drop of acetate buffer followed by one drop of hexacyanoferrate(II) solution. The microtest tubes were then immersed into a water bath and heated to 65 ± 2° C. A parallel blank test was necessary for checking, and this was especially important with the very diluted solutions (under 10^{-6} Mol/l $AgNO_3$). After short heating, or mostly after 5 minutes, the sample with Ag showed a blue or green colour, whereas the blank was almost colourless or only slightly yellow. The colour difference between the sample and the blank could be ascertained simply by inspecting the microtest tubes on a white background (filter paper).

For the success of the test it was essential that all glass vessels were extremly cleam. Thus, for example, microtest tubes once used in this test after washing with chrome-sulfuric acid did not always give quite reliable blank tests as a result of decreased sensitivity, which sometimes dropped even 5fold.

Sensitivity

To obtain the greatest sensitivity in this spot test in a pure system, the effect of p_H, temperature, reaction time, and concentration of reagents was examined.

The constancy of p_H was achieved and controlled by using acetate buffer. At p_H 3.2 and 3.5 the sensitivity was great, while higher p_H values produced an adverse effect. For further experiments a p_H 3.5 was selected, p_H 3.2 being on the limit of the acetate buffer range.

The effect of temperature was found very important, for the duration of the reaction at lower temperatures was too long. At higher temperatures the blank gave also positive reactions. It was found that at $65 \pm 2°$ C the reaction was sufficiently fast, while the blank remained negative for five minutes, which time of heating was necessary when the concentrations of silver ions were near the limit of sensitivity.

The sensitivity of the spot test depended also on the concentrations of $K_4[Fe(CN)_6]$. Optimum conditions were observed only in a rather narrow concentration range. Diluted solutions (under 0.1%) gave a pure sensitivity. The best sensitivity was observed with 0.2% (and 0.3%) solutions. 0.5% solution of cryst. $K_4[Fe(CN)_6]$ gave a yellow coloured blank, unsuitable for detecting the smallest quantities of silver.

Experiments with greater concentrations of silver (10^{-5} to 10^{-4} Mol/l) gave a considerably stronger colour even after shorter heating. The results of these experiments are summarized in Table 1, showing the effect of the concentration on the time of heating to the appearance of the first positive reaction. From the Table 1 it is visible that a semiquantitative chronometric estimation of the concentration of Ag is possible.

Table 1. *Dependence of the Time of Heating to the First Positive Reaction on the Concentration of Ag*

Concentration of Ag in Mol/l	Time of heating	Remark
0	5 min	Blank
$1 \cdot 10^{-7}$	4—5 min	Uncertain reaction
$2 \cdot 10^{-7}$	3 min	Slightly positive reaction
$5 \cdot 10^{-7}$	2 min	Positive reaction
$1 \cdot 10^{-6}$	1,5 min	Positive reaction
$1 \cdot 10^{-5}$	40 sec	Positive reaction. Subsequent addition of one drop of 3% H_2O_2 gave a stronger blue colour.
$1 \cdot 10^{-4}$	30 sec	

The sensitivity of the method determined at the optimum conditions for the pure system is:

Limit of identification 0.00075 μg/0.035 ml
and concentration limit 1 : 46,400.000.

The sensitivity of this spot test is still better, if instead of one drop three drops of the buffer are added. In this case the limit of identification is 0.00038 μg/0.035 ml and the concentration limit is 1 : 92,800.000.

Interferences

As $[Fe(CN)_6]^{4-}$ reacts with many common heavy metals giving white or coloured precipitates, this test is not applicable in the presence of larger quantities (in relation to silver) of such metals. Nevertheless in some cases it is possible to detect traces of silver in the presence of larger quantities of some metals. Thus, for instance, one drop of $1 \cdot 10^{-6}$ M solution of $AgNO_3$ (0.004 μg Ag) gives a positive and reliable reaction in the presence of a 1000 times greater molar concentration of Zn^{2+}, corresponding to the weight ratio of about 1:500 (Ag : Zn).

Another kind of cation interferences comes from metals which have an analogous effect on the decomposition of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ as Ag, i.e. Hg[7], Au[2,4] and Pd[3].

The studies on interferences by any of the examined cations or anions were carried out according to the following scheme:

1. blank (with redistilled water); 2. sample with Ag ($1 \cdot 10^{-6}$ M); 3. sample with Ag ($1 \cdot 10^{-6}$ M) + examined cation or anion; 4. sample with examined cation or anion (without silver).

Table 2. *Effect of Cations on the Sensitivity of the Spot Test for Ag*
Concentration of Ag: $1 \cdot 10^{-6}$ M/l

Cation	Concentration of Cation in Mol/l	Remark
Cd	$1 \cdot 10^{-4}$	Considerable reduction of sensitivity
Zn	$1 \cdot 10^{-3}$	The reaction was a slightly slower
Pb	$1 \cdot 10^{-3}$	The reaction was a slightly slower
Hg	$2 \cdot 10^{-7}$	Analogous action as Ag
Au	$1 \cdot 10^{-5}$	Analogous action as Ag
Pd	$2 \cdot 10^{-6}$	Analogous action as Ag
K	0.01	Without effect
Na	0.10	Without effect
NH_4^-	0.01	Without effect

Table 3. *Effect of Anions on the Sensitivity of the Spot Test for Ag*
Concentration of Ag: $1 \cdot 10^{-6}$ M/l

Anion	Concentration of Anion in Mol/l	Remark
NO_3^-	$1 \cdot 10^{-3}$	Without effect
SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-3}$	Without effect
Cl^-	0.01	Without effect
Br^-	$5 \cdot 10^{-3}$	Without effect
J^-	$1 \cdot 10^{-4}$	Slight reduction of sensitivity
$CH_3 \cdot COO^-$	0.10	Acetate ion was used as buffer (1 M). Higher concentration gave better sensitivity

The results of these studies are summarized in Table 2 (cations) and in Table 3 (anions).

As to the anionic interferences, the influence of some anions on the sensitivity of this spot test with an Ag concentration of $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l was examined. Table 3 summarises the results of these studies showing concentrations of anions at which the sensitivity of the test on Ag was normal or slightly reduced, as in the case of iodides.

It can be seen from Table 3 that halides in comparatively high concentrations in relation to Ag do not impair the detection of this metal. As on the other hand the detection of silver is not possible in the presence of larger amounts of heavy metals, it would be convenient to isolate Ag in form of AgBr and then to carry out the test with AgBr. Successfull development of such a procedure would result in a fast, very sensitive and highly specific method for the detection of Ag. Further experiments along this line are conducted.

Procedure

To one drop (0.035 ml) of the diluted Ag test solution placed on the bottom of a dry microtest tube one drop of 1 M acetate buffer of p_H 3.5 oder 3.2 (dropping pipet giving drops of 0.030—0.035 ml with dist. water) is added, followed by one drop of a daily freshly prepared 0.2% solution of $K_4(Fe(CN)_6)$. A blank should be also made with redistilled water instead of the test solution, as a check of the cleanliness of the glass vessels, especially when working Ag solutions less than 10^{-6} M/l.

The microtest tubes are then dipped in a water bath at $65 \pm 2°$ C and shaken from time to time. After short time of heating, or mostly after 5 minutes a green or a blue colour will appear in the microtest tube containing Ag, while the blank will remain colourless or slightly yellow.

Mercury in concentrations above $2 \cdot 10^{-7}$ M/l, gold above $1 \cdot 10^{-5}$ M/l, and palladium above $2 \cdot 10^{-6}$ M/l give also a positive reaction, interfering therefore in the spot test for Ag, as well as heavy metals (in higher amounts relative to silver) which give coloured precipitates with $(Fe(CN)_6)^{4-}$.

Summary

On the base of the catalytic effect of Ag^+ upon the decomposition of $[Fe(CN)_6]^{4-}$, a very sensitive spot test for the detection of silver has been developed. The sensitivity of the test for the pure system is 0,00075 μg/drop at the concentration limit 1:46.400.000. Hg, Au and Pd react analogously. Chlorides and bromides even in high concentrations do not impair the detection of silver. In presence of iodides the sensitivity of the test is slightly reduced.

Zusammenfassung

Es wurde eine sehr empfindliche Tüpfelprobe zum Nachweis von Silber entwickelt. Sie beruht auf der katalytischen Zersetzung des $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Komplexes durch Silberionen. In reinen Lösungen können noch 0,00075 μg Silber in einem Tropfen nachgewiesen werden (Grenzkonzentration: 1:46400000). Hg, Au und Pd reagieren ähnlich wie Ag. Chlorid und Bromid stören auch in großen Mengen nicht. Jodid setzt die Empfindlichkeit des Nachweises etwas herab.

References

[1] Ašperger, S., I. Murati and O. Čupahin: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1041. — [2] Ašperger, S., and D. Pavlović: J. chem. Soc. (London) **1955**, 1449. — [3] Feigl, F., and A. Caldas: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 526 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 442 (1956). — [4] Kraljić, I.: Bull. Sci. Conseil Acad. R. P. F. Yougoslavie **3**, 103 (1957). — [5] Kraljić, I., and M. Mate: Croat. chem. Acta **28**, 273 (1956). — [6] Kraljić, I.: Croat. Chem. Acta. **32**, 43 (1960). — [7] Pinter, T.: Farmaceutski Vjesnik **3**, 923 (1940). — [8] Pinter, T., and H. Dresner: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 803; cf. Z. analyt. Chem. **150**, 224 (1956).

Dr. I. Kraljić, Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Technology, Zagreb, Maruličev trg 20 (Jugoslawien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. *Die Spektralanalyse durch Einsprühen von Lösungen mit Hilfe von Gas* behandelt J. A. Voinovitch[1]. Hierbei wird das Analysenmaterial zunächst chemisch in Lösung gebracht, die dann mit einem Zerstäuber mit Sauerstoff als Arbeitsgas zwischen die horizontal stehenden Graphitelektroden eines mit 210 V Treibspannung und 13,5 A betriebenen Gleichstrombogens eingeblasen und angeregt wird. Im Einzelnen wird die *Analyse einer Tonprobe* beschrieben mit Si, Al, Fe, Ti, Ca und Mg mit Ni als Bezugselement und einer *Bronzeprobe* mit Mn, Sb, Pb, Ni, Sn, Fe, Al, Cu, Zn mit Co als Bezugselement.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 85—93 (1960). Lab. Chim. Physique, Soc. Franç. Céram., Centre Nat. Etudes et Rech. Céram., Paris (Frankreich).

J. van Calker

Für die Spektralanalyse unter Verwendung des Einschüttlungsverfahrens[1] empfiehlt J. Czakow[2] eine Abänderung der Siebelektrode nach C. Feldman und J. Y. Ellenburg[3]. Die Elektrode ist aus drei voneinander trennbaren Teilen zusammengesetzt, von denen die beiden oberen aus Elektrolytkupfer bestehen, während der untere Teil aus Graphit hergestellt und im Boden mit 4—5 symmetrisch verteilten Löchern von 0,8—1,1 mm ⌀ versehen ist. Dieser Teil unterliegt raschem Verbrauch. Er kann aber nach Zerstörung (nach etwa 30 Analysen im Wechselstrombogen oder nach 1 Analyse im Gleichstrombogen) bequem ausgetauscht werden. Die zweite (untere) Elektrode des Systems ist ein üblicher Graphitstab. — Die Arbeitseigenschaften der Siebelektrode hat der Verf. eingehend überprüft und dabei festgestellt, daß im allgemeinen der Wechselstrombogen von geringer Spannung dem Gleichstrombogen vorzuziehen ist, weil der Wechselstrombogen eine niedrigere Arbeitstemperatur der Siebelektrode (100—150°C) ermöglicht, die gleichmäßige Verbrennung der Probe bewirkt und die Rückabsorption der entstandenen Strahlung durch die Dämpfe der erregten Probe unterdrückt. Die Verwendung von Gleichstrombogen ist nur in Verbindung mit einer mechanisch bzw. elektrisch gesteuerten Unterbrechungsanordnung möglich. Die Ausschüttlung der pulverförmigen Probe durch den Siebboden der oberen Elektrode geschieht durch den Stoß des elektrischen Funkens; die Funkenentladungen müssen auf

mechanische bzw. elektrische Art regelmäßig unterbrochen werden, wozu sich die Generatoren nach Feussner, Walsh bzw. Sinclair in etwas modifizierter Form eignen. Kühlung der Elektrode und gleichmäßiges Brennen des Bogens werden am besten durch die Verwendung einer mit einem Glasmantel versehenen Elektrode gewährleistet; durch den Mantel kann Luft oder (falls diese störend wirkt) ein Schutzgas nach oben geleitet werden. Die Beschaffenheit der zu untersuchenden Probe, die durch ihre chemische Zusammensetzung wesentlich mitbestimmt wird, ist für die gleichmäßige Einschüttlung in den Lichtbogen von großer Bedeutung. Für die quantitative Analyse sollen daher die Standardproben nahezu dieselbe Zusammensetzung haben wie die zu untersuchenden Materialien; das Vermischen der zu analysierenden Proben mit Graphit (Verhältnis 1 : 1 und höher) verbessert die Einschüttlungsbeschaffenheit und verhindert außerdem das Einschmelzen von Probenkomponenten in das Elektrodenmaterial. Man kann auch den Graphit mit Lösungen der zu untersuchenden Materialien tränken und diese Proben dann in die Elektroden einbringen. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich besonders für die Spektralanalyse der Elemente der Seltenen Erden. Die Einschüttlungsgeschwindigkeit der Probe kann bei gleichgehaltener Konstruktion des Siebbodens (Anzahl und Durchmesser der Löcher) durch Zusatz kleiner Mengen von geeigneten Salzen (z. B. 0,1 bis 1% NaCl) bzw. von spektroskopischem Puffer erhöht werden. Feuchtigkeit wirkt außerordentlich hemmend, daher müssen die Proben vor dem Spektrographieren 2 Std bei 150°C getrocknet und dann im Exsiccator aufbewahrt werden. Es ist auch wichtig, daß die Proben eine bestimmte Korngröße aufweisen, also vor der Spektralanalyse durch geeignete Siebe gesiebt werden. — Unter Einhaltung der genannten Bedingungen wird mit der beschriebenen Elektrode für Vanadium, Uran und Bor und für einige Seltene Erden dieselbe Nachweisempfindlichkeit erreicht wie mit der früher[1] angegebenen Arbeitsweise, aber bei annähernd 3facher Genauigkeit der Analyse und bei sehr guter Reproduzierbarkeit.

[1] Siehe u. a. A. K. Rusanov u. T. I. Tarasova, Ž. anal. Chim. **10**, 267 (1955); vgl. diese Z. **151**, 195 (1956); B. Strzyżewska, Chem. analit. (Warszawa) **5**, 277 (1960); vgl. diese Z. **180**, 302 (1961). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 35—49 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen) — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1714 (1955); vgl. diese Z. **154**, 206 (1957).

M. Hřivnáč

J. Czakow, Z. Radwan und B. Strzyżewska[1] empfehlen die Einschüttelungsmethode im Wechselstrombogen *zur spektographischen Bestimmung von Uran in Erzen und Auslaugungsrückständen*. Obere Elektrode ist eine aus Elektrolytkupfer hergestellte Siebelektrode mit 5 Löchern von 0,8 mm ⌀ im Boden; untere Elektrode ist ein flach abgeschnittener Kupferstab (5 mm ⌀). Die Probe (Korngröße 0,06 mm) wird mit Graphit im Verhältnis 1:3 gemischt. Die Einwaage beträgt 350 mg. Zur Anregung dient Wechselstrom von 6 Amp. bei einem Elektrodenabstand von 4 mm. Als innerer Standard wird Molybdän zugesetzt und zwar in der Konzentration von 0,125% Mo bei U-Gehalten von 0,001 bis 0,01% und 0,5% Mo bei Gehalten von 0,01—0,1% U. Gemessen werden die Linien U 4090,14/Mo 4086,025 Amp. Zur Unterdrückung der Cyanbanden wird unter Ausschluß von Stickstoff gearbeitet. Dazu sind die Elektroden in einem nach außen dicht abgeschlossenen Glasraum untergebracht (Abbildung im Original), durch den ein Gasgemisch von 50% Argon und 50% Sauerstoff mit der Geschwindigkeit von 3 l/min geleitet wird. Die Belichtungsdauer beträgt 45 sec. 10^{-3} bis 10^{-1}% U können auf etwa ± 2,8% genau bestimmt werden. Der Variationskoeffizient für eine Einzelbestimmung beträgt ± 4,7%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 819—828 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warschau (Polen). A. Kurtenacker

Die Aufstellung von Eichkurven unter Berücksichtigung des Streulichtfehlers im UV beschreiben H. Hoch, M. Turner und R. C. Williams[1]. Für ihre Messungen benutzten sie ein Beckman-DU-Spektrophotometer, dessen Stromversorgung durch 2 Spannungskonstanthalter und ein selbstregelndes Ladegerät über eine „Puffer"-Batterie erfolgte, so daß der Lampenstrom, somit der Lichtstrom und die Elektronik und damit der Dunkelstrom mit größter Konstanz arbeitete. Durch Messungen verschiedener Benzoesäurekonzentrationen in 0,01 n Salzsäure (aus einer Lösung von $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ m Benzoesäure, durch Verdünnung von 2 Teilen mit 1, 2 und 6 Teilen 0,01 n Salzsäure) wurde bei 0,3 mm Spaltbreite, die einer Halbwertsbreite von 84 nm entsprach, in Mikro- und Makroküvetten bei 273,5 nm gemessen, die durch eine Maske mit einem Loch von 2 mm ⌀ abgedeckt wurden. Die erhaltenen Meßwerte wurden in eine entwickelte Gleichung eingesetzt, die nur unter der Annahme konstanter Streulicht-Energie und konstantem Dunkelstromkompensationsfehler gilt, letztere Voraussetzung ist durch den beschriebenen Aufbau gegeben. Die Dunkelstromkompensation änderte sich nicht über mehrere Stunden. Die Abweichung von der Linearität wurde unter den beschriebenen Bedingungen mit 0,1% errechnet und entsprach der Streulicht-Energiestrahlung des verwendeten Photometers.

[1] Clin. Chemistry **6**, 345–351 (1960). Med. Coll., Richmond, Va. (USA).

H. Pohl

Die Anwendung der Ringofentüpfelcolorimetrie *für die halbquantitative papierchromatographische Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium sowie Eisen, Kobalt, Zink* beschreiben M. B. Čelap und H. Weisz[1]. Zur Eichung werden von einer Lösung mit bekanntem Gehalt an Pb, Cu und Cd auf ein Whatman-Papier Nr. 1 3 cm vom unteren Rand entfernt, 8, 9, 10 und 2mal 1–2 Tr. aufgebracht und aufsteigend mit Äthanol, welches 10% 5 n Salzsäure enthält, als Laufmittel chromatographiert. Nach 12 Std wird das Papier getrocknet und entsprechend den aufgebrachten Tropfen in 5 Streifen geschnitten. Die beiden Streifen mit 1–2 Tr. werden in Ammoniumsulfidlösung entwickelt (R_f-Wert: Pb 0; Cu 0,4; Cd 1,0). Aus den 3 anderen Streifen werden nun durch Vergleich mit den beiden entwickelten Streifen die Gebiete der einzelnen Metalle herausgeschnitten. Jeder dieser insgesamt 9 Teile wird gesondert verascht, der Rückstand mit Salpetersäure abgeraucht und mit Wasser aufgenommen. Nach der Ringofenmethode von H. Weisz, M. B. Čelap und V. V. Almažan[2] werden von jeder Lösung 3 Ringe gewaschen, in Sulfid übergeführt und mit Silbernitratlösung in Ag_2S umgewandelt. Diese Ringe werden mit einem Ag_2S-Standard verglichen. In analoger Weise wird dann mit Lösungen unbekannten Gehalts verfahren. — Ähnlich können Fe, Co und Ni analysiert werden, wobei als Laufmittel n-Butanol dient, welches mit 5 n Salzsäure gesättigt ist. — Bezüglich der etwas komplizierten Ausrechnung muß auf das Original verwiesen werden. Die Fehler betragen bis zu ± 5%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 706–712. Inst. f. Chem., Univ. Belgrad (Jugoslawien) und Inst. Analyt. Chem., Techn. Hochsch. Wien (Österreich). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 36; vgl. diese Z. **170**, 441 (1959). G. Denk

Die Trennung von Ionen auf Filtrierpapierstreifen nach Art der Ringofenmethode von Weisz entwickelt E. Schwarz-Bergkampf[1], wobei als Vorteil angegeben wird, daß die Lösung auf einer kleinen Fläche beisammen bleibt. Das 5–10 mm breite Hartfilter wird durch einen Silberbügel gehalten und kann mit einem Mikrobrenner erwärmt werden um die Lösungen einzutrocknen. Die Arbeitsweise wird am Beispiel der *Chloride von* Fe^{III}, *Ni* und *Co* besprochen. Man läßt den Tropfen der Lösung am Ende des Papierstreifens eintrocknen, bringt als Fällungsmittel Lösungen

von Diacetyldioxim und α-Nitroso-β-naphthol in schmalen Streifen in einigem Abstand voneinander auf und läßt eintrocknen. Dann feuchtet man den Filterstreifen hinter dem Trockenrand an und läßt mit Ammoniak die löslichen Anteile über die Reagensstellen wandern, wobei farbige Niederschläge entstehen. Zum Eisen, welches mit Ammoniak nicht wandert, gibt man $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung. Nach dem Befeuchten mit Salzsäure bildet sich Berlinerblau.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 755—757. Chem. Inst., Montanistische Hochschule Loeben (Österreich). G. Denk

Eine neue rationelle Einteilung der elektrochemischen Analysenverfahren schlagen P. Delahay, G. Charlot und H. A. Laitinen[1] nach Diskussion mit etwa 50 anderen Fachleuten vor. Die Methoden werden je nach den Elektrodenvorgängen in 3 Hauptgruppen unterteilt: 1. Verfahren, bei denen die elektrochemischen Vorgänge nicht betrachtet werden (Konduktometrie, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, konduktometrische Titration bei hoher Frequenz). 2. Verfahren, die die Vorgänge in der elektrischen Doppelschicht beim Faradayschen Strom Null betrachten (Messung der Kapazität; sie spielen analytisch nur eine untergeordnete Rolle). 3. Verfahren, bei denen die elektrochemischen Vorgänge betrachtet werden. Sie werden weiter unterteilt in solche mit dem Faradayschen Strom Null (Potentiometrie) und solche, bei denen der Strom nicht gleich Null ist. Dieses ist die weitaus umfangreichste Gruppe und wird weiterhin aufgeteilt. Hierher gehören die verschiedenen amperometrischen, potentiometrischen, polarographischen, coulometrischen und elektrogravimetrischen Methoden, ferner die Messung der Impedanz und die Voltammetrie.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 425—433 (1960). Dep. of Chem., Univ. Louisiana (USA), Fac. Sci., Univ. Paris (Frankreich) und Dep. of Chem., Univ. Illinois (USA). G. Denk

Stofftrennung durch Ionenwanderung und Elektrophorese. Die theoretischen und apparativen Grundzüge der zu Stofftrennungen benutzten Elektromigrationsverfahren behandelt H. Martin[1] in einem Übersichtsreferat. Der Verf. geht dabei näher auf die Gegenstrom-Ionenwanderung ein, an deren Entwicklung und Anwendung er maßgeblich beteiligt ist.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 202—212 (1960). Inst. physikal. Chem., Univ. Kiel. H. Hartkamp

Potentiometrie. *Ein automatisches, schreibendes Titriergerät für potentiometrische Titrationen,* den „Potentiographen E 336" der Fa. Metrohm, beschreibt S. Wolf[1] bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten in der analytisch-chemischen Praxis.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 292—298 (1960). Herisau (Schweiz). Klaus Brodersen

E. Bishop[1] berichtet über neue Untersuchungen zur Methode der *differentiellen elektrolytischen Potentiometrie*[2] an der Reaktion von Hydrazin mit Bromat als Beispiel für weitgehend irreversible Anodenreaktionen. In der früher beschriebenen Versuchsanordnung[2] wird die Funktion von Anode und Kathode (jeweils durch Filterdiaphragma getrennt) gegen die Kalomelelektrode und die differentielle potentiometrische Kurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes (in Grundlösung mit Salzsäure (1,0 m) und Kaliumbromid (0,1 m) und bei Zugabe von 0,01667 m Bromatlösung) gemessen, ferner der Einfluß der Stromstärke zwischen 10^{-3} und 11 μAmp. (entsprechend Stromdichten zwischen $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ und 20 μAmp./cm²) auf

die differentielle Kurvenspitze und den Spannungsabfall im Äquivalenzpunkt, auf Anodenkurven und Kathodenkurven, auch wird die Reproduzierbarkeit geprüft und die Geschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichtspotentiale untersucht. Schließlich wird über analoge Messungen bei Variation der Elektrodengröße (bei konstantem Elektrolysierstrom), der angelegten Spannung und des verwendeten Ballastwiderstandes berichtet. Aus den sehr ausführlichen Angaben wird geschlossen, daß die differentielle Potentiometrie vorteilhaft dann anwendbar ist, wenn ein nicht reversibel elektrolysierbares Reduktans mit einem reversibel elektrolysierbaren Oxydans titriert wird. Die Kathodenstromdichte muß dabei am besten zwischen 0,1 und 1,5 μAmp./cm^2 liegen, die Anodenstromdichte muß mindestens gleich groß sein. Das Produkt aus angelegter Elektrolysierspannung und Ballastwiderstand („ballast lead") soll nicht weniger als 10^9 Volt-Ohm betragen und am besten 10mal so groß sein.

[1] Analyst **85**, 422—431 (1960). Washington Singer Lab., Univ. Exeter (England). — [2] Bishop, E.: Mikrochim. Acta **1956**, 619; Analyst (London) **83**, 212 (1958); vgl. diese Z. **155**, 40 (1957); **169**, 431 (1959). K. Cruse

Die Oxydation von Fe^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}, Ti^{3+} und Cr^{2+} mit einer 0,1 n wäßrigen Lösung von Bleitetraacetat verläuft nach A. Berka, V. Dvořák, I. Němec und J. Zýka[1] so rasch und quantitativ, daß sie für die *potentiometrische Bestimmung* dieser Ionen verwendet werden kann. Die relativen Fehler liegen meist unter 0,3%. Die Bestimmung von etwa 10—50 mg erfolgt bei Cr in 0,08—3 n Salzsäure, bei Ti in 0,5—4 n Schwefelsäure oder 0,05—4 n Salzsäure, bei Fe in 1—4 n Salzsäure, bei Sn in 0,25—4 n Schwefelsäure oder 0,25—2 n Salzsäure, bei Sb in 0,25—4 n Schwefelsäure oder 0,35—6 n Salzsäure und bei As in 0,05—8 n Schwefelsäure oder 0,005—8 n Salzsäure. — Zur Darstellung der Bleitetraacetatlösung kocht man 1 l Eisessig 10 min, kühlt auf 80° C ab, gibt in kleinen Anteilen Pb_3O_4 hinzu, filtriert und läßt abkühlen. Nach 3 Std dekantiert man von den ausgeschiedenen Kristallen, engt die Lösung ein und läßt wieder kristallisieren. Man löst die Kristalle bei 50° C in Eisessig und läßt über Nacht abkühlen. Die überstehende Lösung ist etwa 0,13 n an Bleitetraacetat. Durch Verdünnen von 750 ml mit Eisessig zum Liter erhält man eine 0,1 n Lösung, die unbegrenzt haltbar ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 380—384 (1960). Inst. anal. Chem., Univ. Prag (ČSSR). G. Denk

Voltammetrische, potentiometrische und amperometrische Studien mit der rotierenden Aluminiumdrahtelektrode. I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti[1] haben in Fortsetzung ihrer Untersuchungen an der rotierenden Aluminiumdrahtelektrode[2] deren Verwendung zur *amperometrischen Fluoridbestimmung in Gegenwart von Chlorid und von Perchlorat* geprüft und die Ergebnisse eigenen Messungen nach der Methode von B. B. Baker und J. D. Morrison[3] gegenübergestellt. Hierbei wird an einer Aluminium-Platin-Kette gemessen und der 2 min nach Kurzschließen der Kette gemessene Strom in 0,2 m Essigsäure oder in gesätt. Benzoesäure als dem Fluoridgehalt proportional festgestellt, wenn kein Chlorid zugegen war. Gezeigt wird, daß die Störungen durch Chlorid in jedem Fall eliminiert werden können, wenn entweder der Al-Elektrode ein Potential von —0,75 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode erteilt wird oder auch wenn die Platin-Gegenelektrode durch eine Cadmiumamalgamelektrode (5% Cd) in 1 m an KBr gesätt. Cadmiumsulfatlösung ersetzt wird, deren Potential bei —0,770 V liegt (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode), und im übrigen nach der Methode von Baker und Morrison gearbeitet wird. Wohl müssen die Lösungen dann sauerstofffrei (Stickstoff) sein, was bei Amperometrie an der rotierenden Al-Drahtelektrode bei —0,75 nicht unbedingt erforderlich ist. Empfohlen wird die Analyse in mit Na-

triumacetat (0,02 m) gepufferter 0,2 m Essigsäure-Lösung (p_H 3,6). Unbeeinflußt durch Chlorid oder Perchlorat (bis 0,01 m) können dann auch nach der Methode von BAKER und MORRISON Fluoridgehalte von 10^{-5} bis 10^{-4} m (nach Behandeln mit Stickstoff) analysiert werden. Die Aluminiumelektrode wird zweckmäßig in 0,01 m ÄDTA-Lösung aufbewahrt oder (nach Anoxydation durch Aufbewahren an Luft) vor Gebrauch in 0,01 m Fluoridlösung gereinigt[3].

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 253—260 (1960). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn. (USA). — [2] KOLTHOFF, I. M., u. C. J. SAMBUCETTI: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 17, 155, 233 (1959); vgl. diese Z. **174**, 367; **176**, 294 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1306 (1955); vgl. diese Z. **150**, 368 (1956).

K. CRUSE

Chromatopolarographie in leitsalzfreien Lösungsmitteln. H. BERG und H. TRIEBEL[1] haben in einer kurzen Mitteilung hervorgehoben, daß sich vor allem in wasserähnlichen Lösungsmitteln *reduzierbare* oder *oxydierbare* und aus einer chromatographischen Säule abfließende *Substanzen* auch ohne Leitsalzzusatz an ihrem Migrationsstrom polarographieren lassen, wenn die von W. KEMULA[2] angegebene Durchströmungszelle verwendet und bei konstantem Potential gemessen wird. Bei konstanter Durchflußmenge an Lösungsmitteln zeigen sich dann Depolarisatoren bei ihrem Durchbruch durch Stromanstiege an, deren Maximum (als Niveau) auch eine Bestimmung der Maximalkonzentration mit Eichkurven zuläßt, wenn auf den Grundstrom bezogen wird. Trotzdem unpolare Lösungsmittel kleinere Rest- und Kapazitätsströme verursachen, ist die Methode in diesen Lösungsmitteln weniger allgemein und nur bei höheren Konzentrationen als 10^{-5} bis 10^{-2} m anwendbar. Als Beispiele sind Untersuchungen an *Alizarin S* in Äthanol und Aceton und an *Chinalizarin* in Butanol angeführt.

[1] Chem. Techn. **12**, 429—430 (1960). Inst. Mikrobiol. u. exp. Therapie, Dtsch. Akad. Wiss., Jena. — [2] Chem. Zvesti **8**, 740 (1954). K. CRUSE

Radiofrequenzmethoden in der analytischen Chemie. M. F. C. LADD und W. H. LEE[1] haben einen ausführlichen Überblick über Grundlagen und Anwendungen *hochfrequenzanalytischer Methoden* in der analytischen Chemie gegeben. Nach recht eingehender Behandlung der theoretischen Zusammenhänge werden auch Geräte, Meßzellen und insbesondere praktische Anwendungen, hier vornehmlich Titrationen und DK-Messungen, behandelt. In der Übersicht sind 166 Literaturzitate verarbeitet.

[1] Talanta (London) **4**, 274—291 (1960). Battersea College of Technol., London (England). K. CRUSE

In einem Übersichtsreferat über Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der *Analyse mit Hochfrequenz* hat K. CRUSE[1] über die grundsätzlichen Zusammenhänge solcher Methoden als Impedanzmeßmethoden berichtet, auch über im Handel erhältliche Hochfrequenztitrimeter und über neuere Anwendungen, speziell zur Feststellung von Kristallisations- und Erstarrungsgeschwindigkeiten, und als an keinerlei kalorische Effekte gebundene Methode zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen. Neben eingehender Illustration der Anwendungsbreite der Analyse mit Hochfrequenz sind auch neue Arbeiten über Meßverfahren angeführt, die grundsätzlich frei sind von Bindungen an Bereiche optimaler Meßempfindlichkeiten.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 97—106 (1960). Physikal.-Chem. Inst., Bergakademie Clausthal-Zellerfeld. K. CRUSE

Die indirekte Neutronenabsorptiometrie wird von W. W. MEINKE[1] als neuartiges Bestimmungsverfahren vorgeschlagen. Das Prinzip des Verfahrens besteht

darin, daß geeignete Elemente mit hohem Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen zur Bestimmung von nichtabsorbierenden Elementen herangezogen werden, indem die Neutronenabsorption eines von diesen beiden Elementen gebildeten Niederschlages gemessen wird. So wird z.B. Fluorid als GdF_3 ($\sigma_{therm.}$ für Gd 46000, für F 0,009 barns) ausgefällt, der von Gd-Ionen freigewaschene Niederschlag zwischen eine Neutronenquelle und einen Neutronendetektor gebracht und dort gemessen. Die Methode ist anwendbar auf alle nichtabsorbierenden Elemente, die mit Elementen hohen Wirkungsquerschnittes (z.B. Gd, Sm, Eu, Cd, Dy, B, Ir, Hg, In u. a.) schwerlösliche, stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen bilden; so sollte sich z.B. Kalium über das Tetraphenyloborat auf diese Weise bestimmen lassen ($\sigma_{therm.}$ für K 2,0, für B 750 barns).

[1] Talanta (Lond.) **5**, 264—266 (1960). Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan (USA). K. H. Neeb

Die Prinzipien der extraktiven radiometrischen Titration behandelt H. Spitzy[1]. Im Gegensatz zu den radiometrischen Fällungstitrationen, die in ihrer Anwendung auf den Milligrammbereich beschränkt sind, lassen sich bei der extraktiven Modifikation noch Mikrogramm- und, in günstigen Fällen, Submikrogramm-Mengen mit guter Genauigkeit erfassen. Die für diese Arbeiten vorgeschlagene *Apparatur*, bei der jeweils nach Zusatz von Titrationsmittel und Extraktion der gebildeten Verbindung die organische Phase abgelassen wird, gestattet die Aktivitätsmessung direkt im Extraktionsgefäß. Bei der *direkten extraktiven Titration mit isotopem Indicator*, z.B. der *Bestimmung von mit ^{65}Zn markiertem Zink*, setzt man der wäßrigen Lösung bei p_H 6,7 portionsweise Dithizonlösung (34,4 μm in CCl_4) zu und mischt durch kräftiges mechanisches Rühren; anschließend wird die organische Phase abgelassen und die Aktivität der wäßrigen Lösung gemessen. Mit schrittweisem Zusatz von Dithizonlösung sinkt die so gemessene Aktivitätsrate stetig ab und erreicht beim Äquivalenzpunkt einen konstanten Endwert (Nullratenpegel). Für die *Titration mit nicht-isotopem Indicator* ist Voraussetzung, daß die Stabilitätskonstanten der Komplexe der beiden Elemente mit dem Titrationsmittel sich so stark unterscheiden, daß eine Komplexbildung des Indicators erst eintritt, wenn das zu bestimmende Kation quantitativ reagiert hat (Beispiel: *Bestimmung von Ag durch Titration mit Dithizon-CCl_4 bei p_H 5,3, Indicator ^{65}Zn*). Bei schrittweisem Zusatz von Titrationsmittel bleibt die Aktivitätsrate bis zum Äquivalenzpunkt konstant, um dann linear abzusinken. Durch Kombination dieser beiden Verfahren ist die *gleichzeitige Titration von 2 oder 3 Kationen* möglich, z.B. *die Bestimmung von Kupfer und Zink mit ^{65}Zn als Indicator*, wobei die Ag-Titration als solche mit nicht-isotopem, die Zn-Titration als solche mit isotopem Indicator vorgenommen wird. Die *indirekte extraktive Titration* wird bei Elementen angewandt, die bei der direkten Titration nur langsam reagieren. So wird z.B. bei der *Titration von Palladium* ein abgemessener Überschuß Dithizonlösung zugesetzt und nach vollständiger Reaktion die abgetrennte organische Phase mit einer wäßrigen Ag-Lösung bekannten Gehaltes, die mit ^{110}Ag markiert ist, durchgerührt. Das durch Pd nicht verbrauchte Dithizon setzt sich dabei mit Ag-Ionen um; das in der wäßrigen Phase verbliebene überschüssige Silber wird anschließend direkt radiometrisch titriert. Auf dem Prinzip der indirekten extraktiven Titration läßt sich eine *Schnellbestimmung für Cu* mit Dithizon und ^{65}Zn aufbauen, bei der nur 2 Aktivitätsmessungen notwendig sind: einmal die Messung der zur Rücktitration vorgelegten ^{65}Zn-Gesamtaktivität und zweitens die der ^{65}Zn-Aktivität der wäßrigen Phase nach Reaktion mit dem unverbrauchten Dithizon.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 789—802. Paracelsus-Inst., Bad Hall und Med.-chem. Inst., Pregl-Lab., Univ. Graz (Österreich). K. H. Neeb

Schwefelwasserstoff-Acetonlösung als Fällungsreagens in der qualitativen Analyse. W. I. STEPHEN[1] untersucht die von der *Midlands Association for Qualitative Analysis* empfohlene H_2S-Acetonlösung[2] und führt die mehrmals beschriebene variable Haltbarkeit der Lösung auf die Anwesenheit von Spuren Säure bzw. Wasser zurück, die die Reaktion zu polymerem Thioaceton katalysieren. — *Bereitung der Lösung und deren Anwendung.* H_2S aus einem Kipp wird durch eine Waschflasche mit dest. Wasser, anschließend durch einen Silicagelturm (Co-frei!) geleitet und in über $NaSO_4$ getrocknetes Aceton bis zur Sättigung eingeleitet (0,5—0,6 m). Versuche zeigten, daß derartig bereitete Lösungen bis zu 3 und mehr Monate haltbar sind. Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Fällung des Sulfids als $BaSO_4$ nach Oxydation mit alkalischem Perhydrol. — *Fällung der Sulfide der Kupfer-Zinn-Gruppe (Mikromaßstab).* Das Filtrat der Erdalkalifällung wird mit 1 Tr. 4 n Schwefelsäure zur Vervollständigung der Fällung versetzt. Nach dem Zentrifugieren verkocht man in einem 5 ml Becherglas das Äthanol. Nach dem Abkühlen fügt man Bromwasser bis zur Gelbfärbung zu, anschließend verkocht man den Überschuß Brom und dampft auf 0,5 ml ein. Nun gießt man die Lösung in ein kalibriertes Zentrifugengläschen und spült das Becherglas mit 1 Tr. Wasser nach. Man macht mit 4 n Ammoniak tropfenweise gegen Lackmuspapier alkalisch, dann gibt man 2 n Salzsäure tropfenweise unter gutem Umschwenken bis zur Rotfärbung und weitere 0,25 ml im Überschuß dazu und verdünnt mit Wasser auf 1,5 ml. (Da für die Fällung das p_H sehr genau eingehalten werden muß, ist die Zugabe der überschüssigen 2 n Salzsäure sehr sorgfältig durchzuführen, am besten durch Eichen der Tropfenvolumina der Pipette.) Bei Abwesenheit von Arsen gibt man nun 5—6 Tr. H_2S-Acetonlösung zu, wärmt auf und zentrifugiert. Zur Vervollständigung der Fällung werden noch weitere 2—3 Tr. zugegeben. Bei Anwesenheit von Arsen versetzt man vor der Reagenszugabe die Lösung mit 4 Tr. 10%iger NH_4J-Lösung. Das Filtrat wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 927—934. Dept. Chem., Univ. Birmingham (England). — [2] Midlands Association for Qualitative Analysis. Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, Advanced Tables, 5th Edit., Birmingham 1959.

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Untersuchungen über Thiazolderivate als analytische Reagentien. Nach Untersuchungen von T. UNO und S. AKIHAMA[1] reagieren *Thiazolyl-thioharnstoffderivate* in salzsaurer Lösung mit Palladium(II), Platin(IV) und Gold(III), in neutralem oder schwach saurem Medium mit Kupfer(II), Silber(I) und Quecksilber(II) und in ammoniakalischer Lösung mit Nickel(II), Kobalt(II), Wismut(III), Cadmium(II) und Blei(II). Die Empfindlichkeit dieser Reagentien ist größer als die von Phenylthioharnstoffderivaten. So liegt die Erfassungsgrenze für Kupfer und Nickel bei 0,2 μg/ml, für Palladium und Silber bei 0,5 μg/ml, für Quecksilber und Cadmium bei 1 μg/ml, für Blei und Gold bei 2 μg/ml, für Wismut bei 5 μg/ml und für Platin bei 10 μg/ml. — Versuche haben ergeben, daß sich 4-Methyl-2-thiazolylthioharnstoff-derivate besonders zum *Nachweis von Palladium, Platin und Kupfer nebeneinander* eignen. In salzsaurer Probelösung reagiert allein Palladium. Wird die Lösung durch Zufügen von Kaliumcyanid alkalisch gemacht, so kann Platin nachgewiesen werden. Bei Behandlung der KCN-haltigen Probelösung mit Salzsäure und Ansäuern mit Essigsäure ist der Nachweis von Kupfer möglich.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1015—1020 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

ANNEMARIE HOLLSTEIN

Das thermogravimetrische Verhalten der mit Natriumsulfidlösung erhaltenen Sulfide von *Se, Te, Au, Pt, Ru, Pb, Bi, Cd, Ag, Pd und In* haben I. K. TAIMNI und S. N. TANDON[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] untersucht. Hierbei ergab

sich, daß SeS_2 bis 210° C, TeS_2 und TeS_3 bis 180° C, Au_2S_3 bis 220° C, PbS bis 110° C, Bi_2S_3 bis 160° C und Ag_2S bis 570° C erhitzt werden dürfen. Die Verbindungen $PtS_2 \cdot 5H_2O$, $PtS_2 \cdot 3H_2O$, $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$, $PdS \cdot 2H_2O$ und CdS eignen sich nach diesen Untersuchungen nicht für quantitative Bestimmungen. Beim In_2S_3 tritt zunächst ein Gewichtsverlust von 3% beim Erhitzen bis 100° C ein; das Gewicht bleibt dann aber konstant bis 340° C.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 553—557 (1960). Chem. Labs., Univ. Allahabad (Indien). — [2] Taimni, I. K., u. S. N. Tandon: Anal. chim. Acta **22**, 34 (1960); vgl. diese Z. **178**, 296 (1961). Klaus Brodersen

Die Extrahierbarkeit einer Anzahl von Metallchelaten von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) untersucht S. Shibata[1]. Bei der experimentellen Durchführung wird die Lösung von 1 μg des Metalls mit 5 ml der geeigneten Pufferlösung versetzt und auf 20 ml verdünnt. Dann werden 2 ml 0,1%ige PAN-Lösung hinzugegeben. Nach einigen Minuten wird mit genau 10 ml des organischen Lösungsmittels 1—2 min geschüttelt und nach dem Zentrifugieren die Extinktion gemessen. Die Versuche zeigen, das PAN für die colorimetrische Bestimmung von Mn^{II}, *Ni*, *Cd*, Hg^{II}, *Zn*, *Ga*, *In* und Fe^{III} geeignet ist. Nähere Angaben sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Metall	Extrahierbar mit					Molarer Extinktkoeffiz.	Wellenlänge (nm)	geeign. p_H-Wert
	CCl_4	C_6H_6	$CHCl_3$	Äther	Isoamylalkohol			
Mn^{II}	+	+	+	+	+	58500	560	9—11
Ni	+	+	+	—	—	50900	575	6—9
Cd	+	+	+	+	—	49000	560	9—10
Hg^{II}	+	+	+	—	+	35300	560	6,5
Zn	+	+	+	—	+	28700	560	6—9
Ga	—	—	+	—	+	21500	560	3,7—5
In	—	—	+	—	+	19600	560	5,5—6,8
Fe^{III}	+	+	+	+	—	16000	775	4—7

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 367—369 (1960). Government Indust. Res. Inst., Nagoya (Japan). G. Denk

Schnellbestimmung des Kristallwassergehaltes in Magnesiumperchloratrockenmittel. Nach einem Überblick über Darstellung und Eigenschaften von Magnesiumperchlorat beschreibt G. F. Smith[1] eine einfache kalorimetrische Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von Magnesiumperchlorat. Eine 20 g-Probe wird in einem oben offenen Zylinder aus Filterpapier (44×70 mm) eingewogen und in einem Dewar-Gefäß in 75 ml Wasser gelöst. Aus der Temperaturerhöhung läßt sich der Wassergehalt ermitteln. Die erforderliche Eichgerade wird aus den Werten ermittelt, die durch gleiches Behandeln von Eichproben, die im Vakuumtrockenschrank bei 0,25 Torr und bis zu 225° C steigender Temperatur getrocknet waren, erhalten werden.

[1] Talanta (London) **5**, 189—192 (1960). Noyes Chem. Labs., Univ. Illinois, Urbana, Ill. (USA). L. J. Ottendorfer

Eine einfache Apparatur zur Papierelektrophorese mit hohen Spannungen wird von H. Hofferek, W. Pawlitschek und H. Wolffgang[1] angegeben. Der auf einer 1 cm starken Glasplatte (20×20 cm) aufliegende und mit Pufferlösung

durchtränkte Papierstreifen wird durch direkte Auflage eines Eiswassertroges mit Gummimembran-Boden gekühlt, so daß die Trennung von 8 *Aminosäuren* (in (Essigsäure-Ameisensäure-Pufferlösung, p_H 2, 150 min Elektrolyse) oder eines *Asparaginsäure-Glutaminsäure-Gemisches* (Essigsäure-Triäthylamin-Pufferlösung, p_H 3,5, 30 min) mit 1000 V (entsprechen 2,5—3 Milliamp.) gut gelingt. Die Brauchbarkeit der einfachen Apparatur wird auch an der Untersuchung eines mit *Raygrasmosaik-Virus infizierten Gerstenblatt-Preßsaftes* (Färbung mit Tintenschwarz B 2247) bewiesen.

[1] Pharmazie **15**, 308—309 (1960). Inst. f. Phytopathologie, Aschersleben.
K. Cruse

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Spuren von Isopropanol und Wasser in Aceton lassen sich nach Versuchen von M. Desnoyer[1] mittels des Infrarotspektrums in unpolaren Lösungsmitteln nachweisen. Die benutzten Lösungsmittel sind Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Es wurden folgende Spektren aufgenommen: Reines Lösungsmittel, 2%iges Aceton, 0,01%iges Isopropanol und eine Mischung aus 2%igem Aceton und 0,01%igem Isopropanol. Die charakteristischen Banden in Tetrachlorkohlenstoff waren: 3710 und 3620 cm^{-1} für Wasser, 3630, 3510 und 3360 cm^{-1} für den Alkohol. Die Banden von 3620 und 3510 cm^{-1} weisen auf Wasser und Aceton hin. Alkohol und Aceton zeigen in Mischung die Bande 3630 cm^{-1} des Alkohols. In Schwefelkohlenstoff wurden folgende Banden registriert: 1160 und 1135 cm^{-1} entsprechen der Schwingung C-OH des sekundären Alkohols und die Bande 950 cm^{-1} der Gruppe $-CH-(CH_3)_2$. Andere ermittelte Banden beruhen wahrscheinlich auf Verunreinigungen. In den Mischungen von 0,01% Isopropanol und 2% Aceton in Schwefelkohlenstoff sind die Banden 1160 und 1135 cm^{-1} kaum erkennbar. Die Bande 950 cm^{-1} entspricht einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ g Alkohol in 1 g Aceton.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 1754—1756. Serv. Isotopes Stables, Dép. Phys.-chim., Centre Études Nucl., Saclay, S. et O. (Frankreich). B. Rossmann

Für die gaschromatographische Trennung und Analyse der Gemische von Butanolen und Butanalen, die bei der Oxonierung des Propylens anfallen, haben M. Šingliar, J. Brida und A. Bobák[1] das Diäthylenglykoldibenzoat als geeignetste stationäre Phase gefunden. Alle in den erwähnten Gemischen vorhandenen Komponenten (i-Butanal, n-Butanal, sec-Butanol, i-Butanol und n-Butanol) erscheinen an dieser Phase in Form scharfer, gut voneinander getrennter Banden bei einer Analysendauer von etwa 30 min. Andere ebenfalls geprüfte stationäre Phasen (Dinonylphthalat, Diglycerin, Polyäthylenglykol, Methoxypolyäthylenglykol, Polypropylenglykol, Paraffinwachs, Tritolylphosphat, Tributylphthalat) ergaben unvollkommene Trennungen. — Die eigentliche Analyse wird an einer Säule [Länge 3 m, Innendurchmesser 0,6 cm; Füllung: 16,6 Gew.-% Diäthylenglykoldibenzoat auf 0,2—0,4 mm-Kieselgur („Světlofiltr"); Trägergas: 32 ml Stickstoff/min; Säulentemperatur 100° C] auf die übliche Art vorgenommen (Wärmeleitfähigkeitsdedektor mit Pt-Spirale; Einbringung der zu analysierenden Probe in gewogener Glasampulle, die mit einer elektromagnetischen Anordnung

zerbrochen wird). Abweichungen von den angegebenen Durchführungsbedingungen, besonders in bezug auf die Säulentemperatur und den Prozentgehalt der Säulenfüllung an stationärer Phase, führt zur Verschlechterung der Ergebnisse. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt durch Messung der Bandenhöhen und durch den Vergleich dieser Werte mit Eichkurven, die mit Standardsubstanzen auf die gleiche Art gewonnen werden. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt für jede der angeführten Substanzen etwa $\pm$ 1,5%. — Die Gegenwart von Wasser oder von höhersiedenden Anteilen in den zu analysierenden Proben machen bei der quantitativen Analyse erhebliche Schwierigkeiten. Der Einfluß der Feuchtigkeit wird beseitigt, indem man an den Anfang der Säulenfüllung eine etwa 2 cm lange (bei H_2O-Gehalten über 10% eine längere) Schicht aus stückigem Calciumcarbid bringt. Das Wasser reagiert mit dem Carbid unter Bildung von Acetylen, das in dem chromatographischen Spektrum unter den angeführten Versuchsbedingungen unmittelbar nach dem Luftpeak in Form einer scharfen, engen und symmetrischen Zone erscheint. Die höhersiedenden Anteile werden aus der Säule unter den verwendeten Arbeitsbedingungen erst nach 2—3 Std eluiert. Man müßte also etwa 2,5 Std chromatographieren und die Säule danach noch weitere 2—3 Std bei 120° C regenerieren. Einfacher ist es, die höhersiedenden Anteile vor der Analyse durch Destillation des zu untersuchenden Materials abzutrennen.

[1] Chem. Průmysl **10**, 530—532 (1960) [Slowakisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.inst. f. Petrochemie, Nováky (ČSSR). M. Hřivnáč

Zur kontinuierlichen Bestimmung von Kobaltcarbonyl in Kohlenwasserstofflösungen im Zuge der Synthese von C_6-C_8-Aldehyden beschreiben T. F. Cellinskaja, N. I. Zajceva und V. A. Grigor'ev[1] ein elektrophotometrisches Verfahren. An dem Elektrophotometer (einem FEK-M-Gerät) ist anstelle eines Nullinstruments ein selbstregistrierender Schreiber angeschlossen. Der Durchflußküvette (d = 3 mm) ist ein Filter aus Tuch und Glaswolle vorgeschaltet, um Verschmutzung durch schmierige Beimengungen zu vermeiden. Das elektrische und mechanische Schaltschema sind im Original abgebildet. Die Bestimmungsgenauigkeit ist besser als 0,05%, bezogen auf die Gesamtsubstanzmenge bei Kobaltgehalten zwischen 0,05 und 0,35%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1094—1095 (1960) [Russisch]. Gesamtunions-Forsch.-Inst. f. petrochem. Prozesse. H.-J. Drewitz

Bestimmung von Cyclohexanon und Cyclohexanonoxim nebeneinander in wäßrigen Lösungen und in der Luft. Das von A. S. Maslennikov[1] mitgeteilte Verfahren beruht auf der Reaktion von Cyclohexanon mit dem Diazoniumsalz der H-Säure[2,3]. Man bestimmt in einer Probe die Summe von Cyclohexanon und Cyclohexanonoxim, indem man von der Tatsache Gebrauch macht, daß das Oxim in Gegenwart von salpetriger Säure (Nitrit + Salzsäure) rasch und quantitativ unter Bildung von Cyclohexanon deoximiert wird. In einer 2. Probe bestimmt man Cyclohexanon allein, indem man durch Zugabe von Methanol die Deoximierung des Cyclohexanonoxims verhindert. Die Bestimmungen können colorimetrisch oder durch colorimetrische Titration erfolgen[2,3]. — *Ausführung. Bestimmung von Cyclohexanon.* Man mischt 1 ml der Probelösung mit 1 ml reinem Methanol und fügt 0,5 ml 20%ige Natronlauge und 0,5 ml Diazoniumsalzlösung der H-Säure zu, die durch Mischen (im Volumverhältnis 1:1) von 1%iger Natriumnitritlösung mit 0,25%iger Lösung des Mononatriumsalzes der H-Säure in 0,1 n Schwefelsäure hergestellt wird. Nach 2 min ergänzt man mit Wasser auf 10 ml und photometriert mit Grünfilter. Bei der Bestimmung durch colorimetrische Titration verfährt man wie früher[3] angegeben. — *Bestimmung von Cyclohexanon + Cyclo-*

hexanonoxim. Man mischt 1 ml Probe mit 0,1 ml 1%iger Natriumnitritlösung und 0,2 ml 1:4 verd. Salzsäure, gibt nach 1 min 0,5 ml eines 1:1-Gemisches von 50%iger Natronlauge und 5%iger Na_2SO_3-Lösung sowie 1 ml Diazoniumsalzlösung der H-Säure zu, verdünnt nach 5 min mit Wasser auf 10 ml und photometriert. Die Bestimmung kann auch durch colorimetrische Titration durchgeführt werden. — Die Bestimmungsfehler von Mikrogrammengen Cyclohexanon übersteigen nicht 10%, die von Cyclohexanonoxim sind kleiner als 13%. — *Zur Bestimmung der beiden Verbindungen in der Luft* leitet man die Luftprobe mit der Geschwindigkeit von 15—20 l/Std durch 3 hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit je 5 ml Wasser. Die vereinigten Absorptionslösungen werden dann wie angegeben behandelt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 376—377 (1960) [Russisch]. Abt. f. prophylakt. Desinfektion bei der sanitär-epidem. Station, Gorkij (UdSSR). — [2] Maslennikov, A. S.: Ž. prikl. Chim. **31**, 1277 (1958); vgl. diese Z. **168**, 288 (1959). — [3] Maslennikov, A. S.: Ž. anal. Chim. **13**, 599 (1958); vgl. diese Z. **168**, 441 (1959).

A. Kurtenacker

Zur Reinheitsprüfung verschiedener technischer Aminonaphtholsulfonsäuren verwenden Z. Gasparič, J. Kolšek und M. Perpar[1] die Papierchromatographie. Die in einer Methanol-Wassermischung (1:1) unter Zusatz von wenig Ammoniak gelösten Substanzen werden auf die Startpunkte parallel der Längskante der Papiere (Ederol Nr. 202; 25×45 cm) aufgetragen und mit einem Laufmittel aus tertiärem Butanol, n-Butanol und Wasser (4:3:3) bei 20—22° C im aufsteigenden Verfahren chromatographiert. Nach einer Laufzeit von 10—12 Std (Steighöhe etwa 20 cm) werden die Chromatogramme getrocknet und die Flecken an Hand ihrer Fluorescenz im UV-Licht lokalisiert. Zur Identifizierung dienen die an reinen Substanzen gemessenen R_f-Werte (vgl. Tabelle im Original). Die reinen Testsubstanzen wurden durch mehrfache Chromatographie an Aluminiumoxidsäulen mit schwach ammoniakalischem, 50%igem Methanol (p_H 9,2—10) als Elutionsmittel und Ausfällung der die Säule verlassenden Fraktionen mit Salzsäure oder durch wiederholte Fällung mit Salzsäure aus ammoniakalischen Lösungen gewonnen und sowohl papierchromatographisch als auch an Hand ihrer UV-Spektren auf Reinheit und Einheitlichkeit geprüft. Die unter den geschilderten Bedingungen gemessenen papierchromatographischen R_f-Werte sämtlicher untersuchter isomerer Aminonaphtholsulfonsäuren (2,1,3-; 2,1,4-; 5,1,2-; 5,1,3-; 6,1,2-; 6,1,3-; 7,1,3-; 8,1,3-; 8,1,5-; 8,1,6-; 1,2,3-; 1,2,4-; 3,2,7-; 6,2,4-; 8,2,6-; 8,1,(3,6); Reihenfolge der Angabe: Amino-, Hydroxy-, Sulfonsäuregruppe) liegen zwischen 0,1 und 0,5. In den meisten technischen Produkten konnten 2—3 Begleitkomponenten nachgewiesen werden.

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 635—636 (1960). Inst. org. Chem., Univ. Ljubljana (Jugoslawien).

H. Hartkamp

Die quantitative Bestimmung der Beimengungen im technischen Epichlorhydrin führen V. I. Kolbasov, S. B. Bardenštejn und Džagacpanjan[1] mit Hilfe von Infrarotabsorptionsspektren durch (Zweistrahlenspektrophotometer IKS-14, Natriumchloridprisma, Silitstab als Strahlungsquelle). Als Lösungsmittel dient Epichlorhydrin selbst, das in dem in Betracht kommenden Wellenlängenbereich genügend durchlässig ist. Für die drei zu bestimmenden Beimengungen 1,2,3-Trichlorpropan, β-Dichlorhydrin und α-Monochlorhydrin liegen die gewählten Analysenlinien bei 15,95; 14,81 bzw. 9,61 μ (660, 675 bzw. 1041 cm^{-1}). Das Beer-Lambertsche Gesetz ist in guter Annäherung gültig. Um die gesuchten Konzentrationen zu finden, stellt man auf Grund von Standardgemischen Eichkurven auf oder man benutzt ein System von mathematischen Gleichungen, in

die die individuellen Konzentrationen und optischen Dichten eingehen. Die relativen quadratischen Bestimmungsfehler betragen 7—8% in bezug auf die Beimengungen und etwa 0,3% in bezug auf das Epichlorhydrin selbst.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1120—1122 (1960) [Russisch]. O. GAUTSCH

Flammenphotometrische Bestimmung von Tributylphosphat (TBP). J. MALINOWSKI[1] teilt in Ergänzung einer früheren Veröffentlichung[2] mit, daß das von D. W. BRITE[3] für das Beckman-Spektrophotometer angegebene Verfahren auch gute Werte liefert, wenn man mit dem Zeiss-Flammenphotometer, Modell III (VEB Carl Zeiss, Jena) und der Luft-Acetylenflamme arbeitet. Als Lösungsmittel dient Kerosin (Mepasin). Die günstigsten Resultate (größten Emissionswerte) ergeben sich mit dem Interferenzfilter Tl_{535} ($\lambda = 535$ nm) (das sonst zur Thalliumbestimmung dient). Bei Gehalten von 0—4% TBP ist die Eichkurve eine Gerade, bei höheren Gehalten ist sie schwach gekrümmt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 939—945 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss., Warschau (Polen). — [2] MALINOWSKI, J., u. M. ROZMARYNOWICZ: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 67 (1958). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1815 (1955); vgl. diese Z. **152**, 291 (1956). H. KURTENACKER

Eine Methode zur Bestimmung von Amyloid in Pflanzen gibt P. KOOIMAN[1] an. Sie beruht auf der Blaufärbung mit Kaliumtrijodid, wobei die Empfindlichkeit durch Zugabe von Natriumsulfat gesteigert wird. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g des enthülsten, fein gemahlenen Samens wird in 150 ml Wasser suspendiert und unter Umrühren mit 10 ml 2 n Natronlauge behandelt. Man läßt die Suspension 24 Std bei 25° C unter gelegentlichem Umrühren stehen. Nach Zentrifugieren wird der Rückstand zweimal in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Extrakte werden mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und nach Filtrieren durch eine Schicht Diatomeenerde auf 1000 ml aufgefüllt. Zu 1 ml dieser Lösung fügt man 0,5 ml KJ_3-Lösung (0,5 g Jod + 1 g KJ zu 100 ml lösen) und 5 ml Natriumsulfatlösung (20 g in 100 ml). Nach 60 min Stehen bei Raumtemperatur wird die Extinktion bei 640 nm in einem Photometer gegen eine Reagentienblindlösung gemessen. Für jede Pflanzenart ist eine besondere Eichkurve aufzustellen.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 675—678 (1960). Lab. allg. u. techn. Biol., Techn. Univ., Delft (Niederlande). L. ACKER

Die Analyse von Schwelwasser, das bei der Hochtemperaturverkohlung von Braunkohle anfällt, beschreiben U. BEHRENS, U. RINGPFEIL und A. GABERT[1]. Die Verff. verwenden hauptsächlich die *Papierchromatographie* und die *Gas-flüssig-Verteilungschromatographie.* Die Arbeit enthält eine zusammenfassende Übersicht der bekannten Methoden (31 Literaturzitate).

[1] Chem. Techn. **12**, 670—675 (1960). Deutsche Akad. Wiss., Leipzig.
KLAUS BRODERSEN

Die Anwendung der luminescenzmikroskopischen Sediment-Analyse in der erdölgeologischen Grundlagenforschung behandelt W. WETZEL[1]. Es werden Ergebnisse der Beobachtung von *Gesteinsdünnschliffen* unter dem Luminescenzmikroskop Fabrikat Zeiss in Verbindung mit einer Osram-Hochdruckleuchte berichtet[2]. Von den pflanzlichen Einschlüssen der Sedimente zeigen lediglich die fossilen Harze eine luminescenz-positive Reaktion, alle übrigen positiven Reaktionen sind auf Einschlüsse tierischer Herkunft zurückzuführen. Im wesentlichen handelt es sich bei den UV-reaktiven Einschlüssen um Eiweiß-Derivate, die bei der Sedimentation

durch eine resistente Schutzhaut vom synsedimentären Abbau durch Fäulnis verschont werden. Als Beispiele hierfür nennt Verf. fossile Eier im Posidonienschiefer, die Hystrichosphaerideen in kretazischen und tertiären Sedimenten, und Foraminiferen in Flysch-Sedimenten. Aus einer Reihe mineralogischer und sedimentpetrographischer Beobachtungen wird geschlossen, daß es sich bei den gefundenen luminescenzpositiven Einschlüssen nur noch um unbedeutende Reste der einst zur Sedimentation gelangten organischen Substanz handelt, deren Hauptanteil vermutlich als Mobilbitumen abwanderte. Die luminescenzpositiven Reste gestatten Rückschlüsse auf die ursprünglichen Depots. Auf Grund der luminescenzmikroskopischen Befunde gelangt der Verf. zu einer teilweisen Erweiterung des Begriffes „Muttergestein" in anderen Fällen aber auch zu einer Einengung. An zwei Beispielen wird die Anwendung der luminescenzmikroskopisch gewonnenen Erkenntnisse im Dienste der Prognose gezeigt.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 541—544 (1960). Geologisches Institut und Museum der Universität Kiel. — [2] Wetzel, W.: Neues Jb. Geol. u. Paläontol., Abh. **107**, 261 (1959). O. Abel

Zur massenspektrometrischen Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von Benzinen, die ungesättigte Komponenten enthalten, wird von G. Franke[1] die von Mikkelsen[2] beschriebene Differenzmethode angewendet. Danach werden die ungesättigten Verbindungen mit Phenylschwefelchlorid zu höhermolekularen Verbindungen mit niederem Dampfdruck umgesetzt und deren Anteil aus der Differenz der Massenspektren der Originalprobe zur behandelten Probe bestimmt. Es lassen sich auf diese Weise die *Olefine*, die *Monocycloparaffine*, die *Coda-Gruppe* und die *Dicycloparaffine* getrennt erfassen und eine Gesamtanalyse in der bei Kohlenwasserstoffen üblichen Weise durchführen. — Zu etwa 1 ml Probenmenge werden bei 0° C 2—15 Tr. Phenylschwefelchlorid bis zur Sättigung (gelber Farbumschlag) zugegeben. Die Zeitdauer der Reaktion kann bis zu 45 min und die Entfärbung eines Tropfens zwischen 1 sec und 5 min betragen. Das Additionsprodukt braucht aus der Probe nicht entfernt zu werden, da wegen des geringen Dampfdrucks keine Massenpeaks auftreten. Der Überschuß an Reagens wird durch Quecksilber gebunden und durch kurzes Zentrifugieren abgetrennt. Analysenbeispiele mit ausführlichem Zahlenmaterial werden mitgeteilt.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 850—852 (1960). BP Benzin und Petroleum AG, Raffinerie Hamburg, Hamburg-Finkenwerder. — [2] Mikkelsen, L., R. L. Hopkins u. D. Y. Yee: Analyt. Chemistry **30**, 317 (1958); vgl. diese Z. **166**, 211 (1959).
F. Aulinger

Für die Bestimmung schwefelhaltiger heterocyclischer Verbindungen (Thiophen, Thionaphthen) in technischen Benzolen und Naphthalinen haben M. Hřivnáč und J. Janák[1] ein gaschromatographisches Verfahren entwickelt, bei dem die Trennung der Substanzenpaare Benzol-Thiophen(I) und Naphthalin-Thionaphthen(II) an Polypropylenglykoladipat (Reoplex 400) als stationärer Phase bei der Arbeitstemperatur der Säule von 85° C (I) bzw. 175° C (II) unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas erfolgt. Bei einer Chromatographiedauer von 30 min kann man noch Thiophengehalte von 0,05% in Benzol, bzw. Thionaphthengehalte von 0,1% im technischen Naphthalin mit relativen Fehlern von $\pm$ 5—10% ermitteln. Bei der Tiophenbestimmung wird mit Hilfe der Methode der Standardzugaben gearbeitet, für die Thionaphthenbestimmung wird die Methode des inneren Standards mit Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) als Standard verwendet. Die im technischen Benzol und Naphthalin vorkommenden Beimengungen stören die Thiophen- bzw. Thionaphthenbestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Zur Durchführung der Analysen dient ein handelsüblicher Gaschromatograph mit Wärme-

leitungsdedektor. a) *Zur Thiophenbestimmung* bringt man 40—100 μl der Benzolprobe auf die chromatographische Säule [26,3 g Füllung Celite 545 mit 30 Gew.-% Reoplex 400, Arbeitstemperatur 85° C, Trägergas: 0,8 ml Wasserstoff/sec] und chromatographiert (Chromatogramm *1)*. Zu genau 1,00 ml derselben Benzolprobe wird dann in einer geschmolzenen Glascapillare eine bekannte (etwa 10 mg betragende) Menge von reinem Thiophen (W Gew.-%) zugefügt (Zerbrechen der Capillare unter der Benzoloberfläche), und von dem entstandenen Gemisch werden nach kurzem Durchmischen wieder etwa 40—100 μl unter identischen Bedingungen chromatographiert (Chromatogramm *2)*. In beiden Chromatogrammen werden durch Planimetrieren die Flächen unter dem Thiophenpeak (Wert A aus Chromatogramm *1*, Wert B aus Chromatogramm *2)* und unter dem Toluolpeak (in den zu untersuchenden Materialien fast immer vorhandener Bezugsstoff: Wert a aus Chromatogramm *1*, Wert b aus Chromatogramm *2*) festgestellt, und aus diesen Angaben wird der %-Gehalt an Thiophen (X) in der zu analysierenden Benzolprobe mit Hilfe des Ausdrucks $X = \frac{\frac{A}{a} \cdot W}{\frac{B}{b} - \frac{A}{a}} \cdot 100$ ermittelt. Falls genau gleiche Mengen der ursprünglichen und der mit Thiophenzugabe angereicherten Benzolprobe auf die Säule aufgebracht worden sind, kann auf die Berücksichtigung des Referenz-Toluolpeaks verzichtet werden, und der Thiophengehalt ergibt sich dann aus dem vereinfachten Ausdruck $X = 100, A \cdot W/(B-A)$. — b) Zur *Thionaphthenbestimmung* überschichtet man in einem Probierglas etwa 10 mg von reinem Durol mit etwa 1,0 g der homogenisierten Naphthalinprobe, versetzt mit ein Paar Tropfen von reinem 1-Methylnaphthalin zur Herabsetzung des Schmelzpunktes, erwärmt, bis gerade Verflüssigung eintritt, mischt gut durch und bringt von der entstandenen Flüssigkeit etwa 40—100 μl auf die chromatographische Säule [50,0 g Füllung, Sterchamol mit 30 Gew.-% Reoplex 400, Arbeitstemperatur 175° C, Trägergas: 1,76 ml Wasserstoff/sec]. Die Flächen unter den chromatographischen Zonen werden durch Planimetrieren ermittelt (Wert C für Durol, Wert D für Thionaphthen); man findet dann den Prozentgehalt des zu analysierenden Naphthalins an Thionaphthen (X) mit Hilfe des Ausdrucks $X = 100$. D. V/C.F. worin F = Umrechnungsfaktor, V = Gewichtsprozent des in die zu untersuchende Naphthalinprobe eingewogenen Durols bedeutet. Der Umrechnungsfaktor gibt an, eine wie große Thionaphthenfläche der Durolfläche bei gleicher Gewichtsmenge der Stoffe entspricht. Da F von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck in der Säule) abhängt, muß der Faktor für jede Serie von Tagesmessungen erneut durch wiederholte Analyse eines künstlichen Testgemisches festgestellt werden, das beide Komponenten (Durol, Thionaphthen) in demselben Mengenverhältnis enthält wie in den zu analysierenden Proben (im allgemeinen im Verhältnis 1 : 1). Bei vollkommen voneinander abgetrennten chromatographischen Banden des Thionaphthens und des Naphthalins fällt diese Schwierigkeit weg, da der durch die Analyse des Testgemisches festgelegte Umrechnungsfaktor einen konstanten Wert besitzt.

[1] Chem. Průmysl **10**, 399—403 (1960) [Tschechisch]. Labor. f. Gasanal., Akad. Wiss. Brno (ČSSR). M. Hřivnáč

Den Bienenwachsgehalt in Wachskompositionen bestimmen G. Spengler und A. Weber[1] aus Gesamtparaffin, Verseifungs-, Ester- und Säurezahl auf graphischem und rechnerischem Wege. Auf Grund von Vorversuchen an Bienenwachsen verschiedener Herkunft wird ein „Durchschnittsbienenwachs" $VZ = 90$, $SZ = 20$, $EZ = 70$ und Paraffingehalt $D = 15$% zugrunde gelegt. — *Graphisches Verfahren.* Bei Zumischung von Paraffinen und Stearinsäuren sinken EZ, VZ und SZ des Wachses proportional zur Menge dieser Beimischungen. Daraus ergibt sich

die Möglichkeit, Eichkurven zu gewinnen, mit deren Hilfe die Kennwerte von Wachsen unbekannter Zusammensetzung ausgewertet werden können. — *Rechnerisches Verfahren.* Die Autoren behandeln 3 Fälle: Wachs, verschnitten mit Paraffin und Stearinsäure, mit Paraffin und einer oder mehreren unbekannten Säuren, schließlich mit Paraffin, Fremdsäuren und Fremdester. Jedesmal ist es möglich, aus den bekannten Zusammenhängen zwischen *SZ*, *EZ*, *VZ*, prozentualer Zusammensetzung die zur Ermittlung der Unbekannten notwendigen Bestimmungsgleichungen aufzustellen. Im Falle des Säureverschnitts läßt sich auch ein mittleres Molekulargewicht der Säure angeben, sofern außer Paraffin keine anderen Nichtsäuren zugesetzt sind, da das Molekulargewicht in die Gleichung für *SZ* eingeht. Ist umgekehrt die Säure bekannt, mit der verschnitten wurde, so läßt sich der Nichtsäurezusatz abschätzen. Unter Berücksichtigung einer Abweichung von *EZ* und *VZ* um 5, von *SZ* um 3 E und von *D* um 4% vom Durchschnittswert beträgt die Genauigkeit der graphischen Methode mindestens 3%. Bei der rechnerischen Bestimmung des Bienenwachsgehalts aus Gesamtparaffin und Säurezahl ist der maximale Fehler 4%. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fremdester sind *EZ* und *SZ* sehr genau zu bestimmen. Außerdem ist exakt zu ermitteln, mit welchen Faktoren die Prozentgehalte zu multiplizieren sind, um die Anteile jeder Komponente an *SZ* zu erhalten.

[1] Fette u. Seifen **62**, 918—923 (1960). Techn. Hochschule München.
H.-J. Drewitz

Über die Bestimmung kleiner Mangangehalte in Pulpe durch Neutronenaktivierungsanalyse berichten I. Fineman und T. Westermark[1]. Die Proben werden 2 Std bei einem Fluß von $6 \cdot 10^{11}\ n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ (Schwedischer Reaktor R 1) aktiviert; anschließend wird mit einem γ-Spektrometer der Bereich 0,65—1,0 MeV aufgenommen. Die Fläche des ^{56}Mn-Photopeaks bei 0,85 MeV ist der Mn-Konzentration direkt proportional; die Eichung wird durch Bestrahlung und Messung von Pulpeproben mit bekannten zugesetzten $KMnO_4$-Mengen (10—100 μg) vorgenommen. Die Bestimmungsmethode ist für Mn-Konzentrationen zwischen 0,25 und 100 ppm anwendbar, der maximale Fehler beträgt $\pm$ 5% rel. Von den üblicherweise in Pulpe vorkommenden Kationen stört nur Na, wenn es in relativ hoher Konzentration vorhanden ist. Für Mn-Gehalte über 5 ppm stimmen die Ergebnisse der Aktivierungsanalyse gut mit denen der chemischen Analyse überein, unterhalb 1 ppm ist die Übereinstimmung schlecht, was auf die mangelnde Genauigkeit der chemischen Bestimmung in diesem Bereich zurückgeführt wird.

[1] Int. J. appl. Radiat. 8, 186—191 (1960). Div. Physical chem., Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden). K. H. Neeb

Bestimmung kleiner Monomerenmengen in Latices. In einer kurzen Notiz skizziert J. Brodsky[1] eine Methode, die die direkte Bestimmung von bis zu 0,02% *freien Styrol-*, *Chloropren-* und *Acrynitrilmonomeren* in kurzer Zeit (für einzelne Monomere 8 min) gestattet. Die Latexproben werden in einen konstant temperierten Dosierapparat eingespritzt und die Monomeren mit dem entstehenden Wasserdampf mit Hilfe des Trägergases auf die Trennsäule geführt. Der Wasserdampf wird an einer Trockensäule adsorbiert. Als Anzeigegerät dient ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Mitteilung enthält keinerlei experimentelle Angaben.

[1] Kunststoffe **51**, 20 (1961). Forsch.-Inst. f. synthet. Kautschuk, Gottwaldov (ČSSR). Margot Zimmermann

Über die Infrarotspektrophotometrische Bestimmung des Gehaltes an Epoxygruppen in nicht gehärteten Epoxyharzen berichtet A. Snowacka[1]. Die Epoxy-

gruppe ist durch ein starkes Absorptionsmaximum bei $\lambda = 10{,}875\ \mu$ gekennzeichnet, das seine Lage von Harz zu Harz nicht ändert. Die Intensität der Absorption bei $10{,}875\ \mu$ ist linear abhängig vom Gehalt des Harzes an Epoxygruppen. Für die Bestimmung diesse Gehaltes werden zwei Arbeitsweisen angegeben. Bei der einen stellt man aus verschiedenen Harzen, die zuvor mit chemischen Methoden analysiert worden sind, Standardlösungen gleicher Konzentration (2 g/10 ml) in Chloroform her. Die erhaltene Eichkurve ist eine Gerade, die zeigt, daß die Absorption je Epoxygruppe in den verschiedenen Harzen konstant ist. Die Standardabweichung beträgt 0,02 Epoxygruppen je 100 g Harz. Bei der zweiten Arbeitsweise werden verschiedene Lösungen ein und desselben Harzes als Standardproben verwendet. Das Harz soll einen hohen Geahlt an Epoxygruppen (0,62 Gruppen je 100 g Harz) und eine niedere Viscosität besitzen. Die Lösungen in Chloroform geben wieder eine lineare Eichkurve. Die Standardabweichung beträgt 0,03 Epoxygruppen je 100 g Harz.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 959—969 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Abt. Techn. Physik. Inst. allgem. Chem., Warschau (Polen). H. KURTENACKER

Zur Bestimmung von Acetyl- und Sulfogruppen in acetyliertem und sulfoniertem technischem Polyvinylalkohol benutzt D. PŘÍSTAVKA[1] anstatt der methanolischen bzw. äthanolischen die n-propanolische Kalilauge, mit der die Verseifung ohne Schwierigkeiten vor sich geht; die erhaltenen Resultate weisen auch keine Abhängigkeit von der Hydrolysedauer auf. Die Analyse dauert etwa 7—8 Std (bei nur acetylierten Materialien etwa 1 Std). Die Resultate sind bei Parallelproben auf Hundertstel Prozente (abs.) reproduzierbar. — *Ausführung.* Etwa 2—4 g der zu analysierenden Probe werden in einem konischen Kochkolben mit 50 ml 0,5 n n-propanolischer Kalilauge (siehe unten) 5 min lang am Rückflußkühler gekocht. Dann läßt man 2—3 Std in der Kälte weiter hydrolysieren und hält anschließend erneut 30 min im Sieden. Der noch warmen Flüssigkeit wird 1 ml Phenolphthaleinlösung zugefügt und die unverbrauchte Lauge wird mit 0,5 n Salzsäure rücktitriert. Der Laugeverbrauch entspricht der Summe der Acetyl- und Sulfogruppen. — Die austitrierte Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit 1 ml Brom, 3—4 g Kaliumjodid und tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis die heftige Reaktion aufhört. Hierauf gibt man 10 ml Königswasser zu, digeriert längere Zeit auf dem Wasserbad, versetzt mit 10 ml 10%iger Salzsäure und raucht zur Trockne ab. Diesen Rückstand löst man in mit wenig Salzsäure angesäuertem heißem Wasser und bestimmt in der entstandenen Lösung auf die übliche Art mit Bariumchlorid die SO_4^{2-}-Ionen, die dem Gehalt an Sulfogruppen entsprechen. — Zur Kontrolle kann man auch so verfahren, daß man den wie oben erhaltenen Rückstand nach Eindampfen der titrierten Lösung vorsichtig verascht und im Sauerstoffstrom glüht. Das zurückgebliebene K_2O wird nach Auflösen des Rückstands mit 0,5 n Salzsäure titriert. In der austitrierten Lösung werden die SO_4^{2-}-Ionen wie oben ermittelt. — *Zur Bereitung der 0,5 n n-propanolischen Kalilauge* löst man 30 g wasserfreies granuliertes Ätzkali in 750 ml reinem n-Propanol unter Erhitzen am Rückflußkühler und füllt nach dem Abkühlen mit n-Propanol zu 1 Liter auf. Der Titer der Lösung wird gegen Salzsäure festgelegt. Die Abmessung und Pipettierung dieser Lösung macht gewisse Schwierigkeiten, da n-Propanol eine erhebliche Viscosität aufweist; es hat sich bewährt, die n-propanolische Kalilauge immer aus derselben Pipette bis zu einer gewissen Tropfenzahl frei ausfließen zu lassen und parallel zu jeder Bestimmung einen Blindversuch durchzuführen.

[1] Chem. Zvesti **14**, 472—475 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. f. anal. Chem., Techn. Hochsch. Bratislava (ČSSR). M. HŘIVNÁČ

Über die chromatographische Analyse der Mono-, Di- und Triglyceride sowie der Mono- und Diester von Äthylen- und Polyäthylenglykol berichten G. J. Papariello, S. Chulkaratana, T. Higuchi, J. E. Martin und V. P. Kuceski[1]. Das von L. V. Kavin, R. J. Meyer und T. Higuchi[2] beschriebene Verfahren wird im wesentlichen übernommen, jedoch wird die Lösungsmittelzusammensetzung so abgeändert, daß die verschiedenen Glykol- und Glycerinstearinsäureester gut getrennt werden. Zur Trennung von Polyäthylenglykolester wird ein neues Lösungsmittelsystem entwickelt. Zur Bestimmung von geringen Mengen Glycerinmonoester neben anderen Glycerinestern wird vor der chromatographischen Trennung eine Anreicherung des Monoesters durch Extraktion vorgenommen. — Für die 3 Estertypen eignet sich folgende *allgemeine Arbeitsweise.* 25 g Silicagel (Davison Nr. 922, 200 mesh) werden mit Benzol in eine 45 cm lange und 2,0 cm weite Borsilicatglassäule eingefüllt. — 250 mg Probe werden in 10 ml Benzol auf die Säule aufgegeben und nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln eluiert. — *Glycerin- und Glykolester.* 1. 60—90 ml 40% Isopropyläther in Isooctan; 2. 60 ml 70% Diäthyläther in Isooctan und 3. 80 ml 20% Äthanol in Isopropyläther. — *Polyäthylenglykolester.* 1. 30 ml 3% Methanol in Isopropyläther; 2. 120 ml 12% Methanol in Isopropyläther; 3. 50 ml 10% Methanol in Chloroform und 4. 120 ml 35% Methanol in Chloroform. — Fraktionen zu je 10 ml werden in Aluminiumschalen eingedampft und ausgewogen. — Die Ester werden in der Reihenfolge Tri-, Di- und Monoester eluiert. Freie Fettsäuren erscheinen noch vor den Estern. — *Anreicherungsverfahren zur Bestimmung von geringen Mengen Monoglycerid.* 5 g Probe werden geschmolzen und mit 5 ml abs. Äthanol geschüttelt. Durch Dekantieren und Filtrieren trennt man vom Rückstand, den man so lange in gleicher Weise behandelt, bis 30 ml Extraktionslösung angefallen sind. Letztere wird bei 50° C zur Trockne gedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und anschließend chromatographiert.

[1] J. Amer. Oil Chemists Soc. **37**, 396—399 (1960). — [2] J. Amer. Oil Chemists Soc. **34**, 261 (1957); vgl. diese Z. **160**, 448 (1958). H. Garschagen

Mercurometrische Bestimmungsmethoden von Styrol, Acrylnitril und Acrylsäuremethylester beschreibt M. Wroński[1]. Styrol reagiert mit $Hg(ClO_4)_2$, der Hg-Überschuß wird mit Thioglykolsäure gegen Thiofluorescein als Indicator zurücktitriert. Acrylnitril und Acrylsäuremethylester, die mit Hg^{II}-Salz nicht reagieren, werden umgekehrt mit Thioglykolsäure umgesetzt, deren Überschuß dann mit Hg^{II}-Acetat zurücktitriert wird. Bei der Styrolbestimmung stören Acrylnitril und Acrylsäuremethylester nicht, die Bestimmungen dieser beiden werden wiederum durch Styrol, Allylalkohol und Thiophen nicht beeinträchtigt. — *Ausführung. Erforderliche Reagentien.* (1) 0,1 n $Hg(ClO_4)_2$ aus 25 ml einer 1 n wäßrigen Lösung, 5 ml einer 60%igen Perchlorsäure und der zum Auffüllen auf 250 ml erforderlichen Menge Methanol. (2) eine 0,01—0,1 n wäßrige Lösung von Quecksilberacetat, angesäuert mit Essigsäure. (3) 0,1 n Lösung von Natriumthioglykolat: Zu 15 g Pseudothiohydantoinsäure[2] gibt man 20 g NaOH in 50 ml H_2O und kocht 15 min. Danach verdünnt man mit 50%igem Methanol, welches 4 g Natriumsulfit je Liter enthält, auf 1000 ml bzw. auf das einer 0,05 oder 0,01 n Lösung entsprechende größere Volumen. Die Lösung muß vor Luftzutritt geschützt werden, die Normalität ist oft nachzuprüfen. (4) Eine frisch bereitete 0,02%ige Lösung von Thiofluorescein in verd. Ammoniak. — Die Einstellung der Thioglykolatlösung erfolgt gegen eine Quecksilberlösung, die aus einer gewogenen Menge Quecksilber und HNO_3 hergestellt und durch Kochen mit Bromwasser nachoxydiert wird. — *Styrolbestimmung.* 2—50 mg Styrol, gelöst in 10—20 ml CH_3OH, werden mit 2—10 ml (1) versetzt und 0,5—2 min am Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen werden nacheinander zugesetzt 1 ml 4 n Ammoniak, 25 ml Methanol, 1 ml (4), und darauf wird mit 0,01—0,05 n (3) bis zur Blaufärbung titriert. In einer besonderen Probe wird der Thioglykolatverbrauch der reinen Lösung (1) bestimmt. — *Acrylnitrilbestimmung.* Zu 1—25 mg Acrylnitril in 10 bis 20 ml Methanol werden 2—10 ml (3) zugegeben, worauf man wie oben kocht. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml 1 n Ammoniak, mit 50 ml H_2O, welches etwa 0,1% NH_4Cl und Na_2SO_3 enthält, mit 1 ml (4) versetzt und das unverbrauchte Thioglykolat mit (2) bis zum Verschwinden der Blaufärbung zurücktitriert. In einer Paralleltitration wird der Verbrauch einer entsprechenden Menge Thioglykol an Lösung (2) ermittelt. — Die *Bestimmung von Acrylsäuremethylester* (2—30 mg) erfolgt ebenso, nur unterbleibt das Erhitzen. Dafür läßt man nach Zugabe von 2—10 ml (3) und 5 ml 1 n Ammoniak 10 min bei Zimmertemperatur stehen. — Der mittlere Fehler liegt bei allen Bestimmungen bei etwa 1%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 823—826 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. chem. Technol., Univ. Łódź (Polen). — [2] Wroński, M.: Diese Z. **169**, 351 (1959). H.-J. Drewitz

Die Verunreinigungen im monomeren Methylmethacrylat und die durch Pyrohydrolyse des polymeren Methylmethacrylats bei 350° C entstehenden Produkte bestimmten S. Leghissa und G. A. Carazzolo[1] durch Gaschromatographie an einer 2 m langen Säule (⌀ 2,5 cm) aus Celite, das mit Didecylphthalat getränkt war. Die Arbeitstemperatur betrug 110° C. Als Trägergas diente Helium mit einem Eingangsdruck von 1,4 kg/cm². Als Detektoren wurden Wärmeleitungszellen verwendet. Quantitativ konnten noch erfaßt werden: 2 μg Methylmethacrylat, 2 μg Methanol, 8 μg Wasser, 5 μg α-Hydroxy-isobuttersäuremethylester und 30 μg Methacrylsäure. In den aus Methylacrylat und Methylmethacrylat gebildeten Polymerisationsprodukten wurden nach der Pyrohydrolyse neben diesen beiden Komponenten, unter gleichzeitiger Anwendung der IR-Spektroskopie, auch Wasser, Methanol, Äthylacrylat und Butylmethacrylat gefunden.

[1] Ann. Chimica **49**, 1621—1631 (1959). Soc. Montecatini, Settore Resine, Mailand (Italien). G. Denk

Die turbidimetrische Fällungstitration von Polystyrol wird von A. R. Mathieson[1] an 7 Polystyrolfraktionen mit Molekulargewichten von 39000—740000 untersucht. Für Toluol als Lösungsmittel und Methanol als Fällungsmittel werden vom Verf. folgende Eichabhängigkeiten aufgestellt, aus denen die Molekulargewichtsverteilung der polydispersen Polystyrole berechnet werden kann. 1. Zusammenhang zwischen ausgefällten Polymeren und optischer Dichte, 2. Zusammenhang zwischen Fällungspunkt (am Anfang und bei der Halbwertszeit) und Konzentration bzw. Molekulargewicht des Polymeren und 3. Zusammenhang zwischen nicht gefällten Polymeren und zugegebenem Fällungsmittel.

[1] J. colloid Sci. **15**, 387—401 (1960). Dept. Text. Ind., Univ. Leeds (England). H. Garschagen

Zum Nachweis von Benzthiazolderivaten, die als Polymerisationsbeschleuniger dienen, empfehlen A. Popoff und V. Gădeva[1] die Anwendung der *Fällungschromatographie,* die sich bereits bei ähnlichen Aufgaben bewährt hat[2]. Es werden mit Wismutnitrat oder Kobaltchlorid usw. gefüllte Säulen verwendet und die durch die gesuchten Substanzen entstehenden, im gewöhnlichen bzw. UV-Licht charakteristisch gefärbten Zonen getrennt analysiert. — *Ausführung. Nachweis von Altax* (Dibenzothiazylsulfid), *Vulkazit CZ* (N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfonamid) und *Vulkazit AZ* (N-Diäthyl-2-benzothiazylsulfonamid). 0,1—0,2 g Probe werden mit

45 ml 96%igem Äthanol und 5 ml konz. Salzsäure 1 Std gekocht. Danach destilliert man den Alkohol ab. 5—10 ml des Rückstands verdünnt man mit Wasser auf 10—20 ml und extrahiert mit 10 ml Benzol. Die Benzollösung wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf eine Wismutnitratsäule aufgegeben. Das Entstehen einer orangegelben Zone deutet auf die Anwesenheit von *Kaptax*, das durch Zerfall von Altax, CZ oder AZ entstanden ist. Zur Identifizierung dieser Substanzen versetzt man 1—2 ml des Destillationsrückstands mit 10%iger Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmus) und kocht auf. Wird Phenolphthalein-Papier durch die Dämpfe nicht verändert, liegt Altax vor. Wird das Papier rot, kann CZ oder AZ anwesend sein. Auf diese prüft man wie folgt: Einen Teil der sauren Ausgangslösung macht man mit Na_2CO_3-Lösung alkalisch und fügt einige Tropfen frisch hergestellter, 1%iger Nitroprussidnatriumlösung zu, die 10% Acetaldehyd enthält. Blauviolette Färbung ist ein Beweis für Anwesenheit von Diäthylamin (Vulkazit AZ). Bleibt die Lösung farblos, handelt es sich um Vulkazit CZ. Für Proben, die von vornherein Kaptax enthalten, ist in der Originalarbeit eine besondere Arbeitsweise angegeben. — *Das Zinksalz des Mercaptobenzthiazols (Vulkazit ZM)* bestimmt man, indem man die Probe mit 1 bis 2 ml Essigsäure erwärmt, mit 5—10 ml Wasser verdünnt, das freigewordene Kaptax mit Benzol extrahiert und die Lösung eine $Bi(NO_3)_3$-Säule durchlaufen läßt, wie schon beschrieben. — *2-Mercaptobenzimidazol* (MB) wird nachgewiesen, indem man eine Amylacetatlösung auf die Wismutnitratsäule aufgibt und das Erscheinen einer orangeroten Zone beobachtet. Auf einer Kobaltnitratsäule erscheint eine blaugrüne Zone im oberen Teil der Säule. Liegt ein Gemisch von Kaptax und MB vor, so extrahiert man die Probe mit Amylacetat, filtriert und läßt durch die Wismutsäule laufen, wobei MB wieder durch die orangerote Zone angezeigt wird. Kaptax stört nicht. Zum Nachweis von Kaptax in dem Gemisch mit MB extrahiert man mit Tetrachlorkohlenstoff und erhält dann auf der Wismutsäule eine gelbe Zone. MB stört dabei nicht.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **13**, 411—414 (1960) [Bulgarisch]. (Mit dtsch. Zus. fass.) Chem. Inst. bulg. Akad. Wiss. u. Forsch.-Inst. d. Leder- u. Kunstharzindustrie. — [2] Popoff, A., u. V. Gădeva: Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 419 (1959); vgl. diese Z. **179**, 154 (1960). O. Gautsch

Über die Identifizierung von Weichmachern mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie berichtet J. W. C. Peereboom[1]. Die von E. Stahl[2] beschriebene Technik wird benutzt, um 0,3 mm dicke Schichten von „Silicagel G", Merck, auf Glasplatten aufzutragen. Mit Hilfe der Lösungsmittel Isooctan + 10% Äthylacetat, Benzol + 5% Äthylacetat und Dibutyläther + 20% Hexan gelingt es, die meisten von 16 untersuchten Weichmachern auf Grund ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten zu identifizieren (Dibutylsebacinat als Bezugssubstanz). Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt mit Hilfe eines wasserlöslichen Fluorescenzindicators im UV-Licht. Für einige mit den angegebenen Fließmitteln nicht zu trennende Weichmacher werden spezifische Sprühreaktionen beschrieben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) 4, 323—328 (1960). Govt. Dairy Stat., Leiden (Holland). — [2] Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958); vgl. diese Z. **173**, 458 (1960). H. Garschagen

Zur Bestimmung des Methylesters der 1-Methylbutylidencyanessigsäure (I) neben dem Methylester der 1-Methylbutylcyanessigsäure (II) in der Betriebskontrolle ihrer Reduktion bei der „*Thiopenton*"-Herstellung hat H. Marciszewski[1] eine polarographische Methode entwickelt. Die Reduktion von I verläuft an der Hg-Tropfelektrode (Tropfdauer 2,7 sec, Tropfmasse 2,59 mg/sec, Reservoir-

höhe 450 mm) in 0,1 n KCl-Lösung als Grundelektrolyt. Die polarographische Welle (Halbwellenpotential −1,72 V) ist im p_H-Bereich 3,3—8,0 bei Raumtemperatur gut entwickelt; die Stufenhöhe ist im Bereich von 20—100 µg/ml von der Konzentration des I gradlinig abhängig. — *Ausführung.* a) Man löst 100 mg der zu untersuchenden Probe von I im 50 ml-Meßkolben in Methanol und ergänzt mit diesem zur Marke. 1 ml der Lösung wird im 25 ml-Meßkolben mit dem Grundelektrolyt (0,1 n KCl-Lösung) bis zur Marke aufgefüllt. Man überträgt 5 ml dieser Lösung in das polarographische Gefäß und polarographiert dort von dem Potential −1,5 V an (Maximalempfindlichkeit des Galvanometers $2 \cdot 10^{-8}$ Amp/50 mm). Die Auswertung erfolgt an Hand der unter den gleichen Bedingungen mit reinem Präparat von I (KP 91,5° C/9 mm Hg; n_D^{20} 1,4773; d_4^{20} 1,0148) gewonnenen Eichgeraden. — Falls es sich um Erfassung kleiner Mengen I neben II handelt, soll die Einwaage von I auf 500 mg erhöht werden; man löst dann in 50 ml Methanol, versetzt 1 ml dieser Lösung in einem 25 ml-Meßkolben zuerst mit 5 ml Methanol und füllt erst dann mit der 0,1 n KCl-Lösung zur Marke auf, um auf diese Art die Ausfällung von I durch den Grundelektrolyt zu verhindern.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 119—123 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmaz. Inst., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Die Bestimmung von Fe^{III}, Al^{III}, Cu^{II} und Zn^{II} in Rohr- und Rübenzuckermelasse wird von F. Bermejo-Martínez, M. Paz-Castro und R. Rey-Mendoza[1] mit DCyTE (1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure) und ÄGTE (Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N′-tetraessigsäure) durchgeführt. Mit DCyTE wird die Summe der vier Elemente erfaßt, mit ÄGTE die Summe von Cu und Zn. Aus der Differenz lassen sich Eisen und Aluminium ermitteln. Aus Tabellen ergibt sich, daß der speziell interessierende Fe- und Al-Gehalt (Summe) bei Rübenzuckermelasse in der Größenordnung von 0,0195—0,0215 mMol/g und bei Rohrzuckermelasse bei 0,0773—0,0820 mMol/g liegt. — *Arbeitsweise.* In einen Porzellantiegel gibt man 0,5 g der Probe und verascht die organische Substanz. Bei geringen Kohlenrückständen behandelt man anschließend mit 8 ml 3 m Schwefelsäure und 4 ml 15 m Salpetersäure; wenn noch Kohlenstoff zurückgeblieben ist, wiederholt man die Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure. Der feste Rückstand wird in 2 n Salzsäure aufgenommen und in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Man entnimmt aliquote Teile von 25 ml, gibt 5 ml der 0,01 m Lösung von DCyTE oder ÄGTE zu, verdünnt auf 150 ml, stellt mit konz. Ammoniak auf p_H 11—12 ein und gibt eine Spatelspitze Indicator (Murexid: NaCl im Verhältnis 1 : 100) zu. Die Lösung muß purpurrot gefärbt sein. Man titriert mit 0,01 m $CaCl_2$-Lösung den Überschuß an DCyTE bzw. ÄGTE zurück.

[1] Inform. Quím. analit. **14**, 61—63 u. 80 (1960). Lab. Quím. Fac. Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Quantitative Bestimmung von Serpasil (Reserpin) in Geflügelfutter. W. J. Mader, R. P. Haycock, P. B. Sheth und R. J. Connolly[1] berichten über Vergleichsanalysen zur quantitativen Bestimmung von Serpasil (Reserpin) in Geflügelfutter. Die auf D. Banes[2] zurückgehende Methode erfaßt noch 0,0002% Reserpin und beruht auf der Messung der Fluorescenz bei 510 nm, die man erhält, wenn das aus der Reaktion zwischen Reserpin und salpetriger Säure entstandene gelbe Pigment mit einer Wellenlänge von 390 nm bestrahlt wird. — *Arbeitsweise.* Das Alkaloid wird mit Chloroform aus den Proben extrahiert, in 2,2,4-Trimethylpentan überführt, von wäßriger 2%iger Citronensäure aufgenommen, wieder in Chloroform zurückextrahiert und mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Im Vakuumrotationsverdampfer wird das Chloroform weitgehend entfernt, die eingeengte Lösung mit

10 ml Methanol versetzt und mit Chloroform auf 25 ml ergänzt. Zu 5 ml dieser Lösung werden 2 ml Methanol, 1 ml Nitritlösung (0,3 g $NaNO_2$ in 50 ml Wasser mit Methanol auf 100 ml verdünnt) und 6 Tr. Salzsäure gegeben. Nach 30 min und Umschütteln wird 0,5 ml 5%ige wäßrige Sulfaminsäurelösung zugefügt und mit Methanol auf 10 ml ergänzt. — Standardpräparate und Blindlösung werden in gleicher Weise behandelt. Die Ergebnisse der Vergleichsanalysen werden aufgeführt und diskutiert. Die Fluorescenz muß in einem Spektralphotometer mit Photomultiplier gemessen werden, um eine Genauigkeit von 10% zu erreichen (hier Coleman Photofluorometer Mod. 12 C).

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 291—295 (1960). Ciba Pharm. Products, Inc. Summit, N.J. (USA). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **46**, 601 (1957).

A. Niemann

Zur Bestimmung von Trithiadol (Bithionol) in Futtermitteln verbessern C. A. Kelly, E. W. McChesney und M. E. Auerbach[1] die von M. E. Auerbach[2] beschriebene Methode, die auf der Kondensation des Phenols mit 4-Aminoantipyrin und anschließender Oxydation zu einer intensiv gefärbten chinoiden Verbindung beruht. — *Arbeitsweise.* Zu 2,0 g zerkleinerter Probe (mit 1 mg Bithionol) gibt man in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben 10 ml (Pipette) methanolische Salzsäure (900 ml abs. Methanol + 100 ml n Salzsäure) sowie 200 ml n-Hexan. Man schüttelt (am besten mechanisch) 15 min, pipettiert 10 ml Wasser zu der Lösung und schüttelt nochmals 15 min. Nach der Phasentrennung (5—10 min) werden 50 ml der Hexanschicht in einem 100 ml-Meßzylinder mit 10,0 ml 0,1 n Natronlauge 2 min geschüttelt und die wäßrig-alkalische Phase durch Zentrifugieren geklärt. — In 5 60 ml-Scheidetrichter, die je mit 20 ml Wasser beschickt sind, gibt man folgende Zusätze: 1. 0 (Blindwert), 1,0, 2,0, 3,0, 0 (Probe) ml Biothionol-Standardlösung (siehe unten); 2. 0, 0, 0, 0, 2,0 ml des zentrifugierten wäßrigen Extraktes; 3. 2,0, 2,0, 2,0, 2,0, 0 ml 0,1 n Natronlauge; 4. je 2,0 ml 0,1 n Salzsäure; 5. 3,0, 2,0, 1,0, 0, 3,0 ml Boraxlösung (50 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$/1000 ml Wasser); 6. je 0,4 ml 2%ige wäßrige 4-Aminoantipyrinlösung (mindestens 1 Woche beständig) und 7. je 1,0 ml 2%ige wäßrige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (mindestens 1 Woche stabil). Nach dem Vermischen gibt man in jeden Scheidetrichter 15,0 ml Butanol-1, schüttelt 1 min und verwirft nach der Trennung die wäßrige Schicht. Man rührt nochmals um, trennt restliches Wasser ab und dekantiert genau 10 ml des Butanolextraktes ab. Nach Zugabe von 1,0 ml Aceton wird bei etwa 500 nm photometriert. — *Zur Herstellung der Biothionol-Standardlösung* werden 50,0 mg reines Produkt in 50,0 ml abs. Methanol gelöst. Von dieser Stammlösung, die 1 Woche haltbar ist, werden vor Gebrauch 2 ml mit 5%iger Boraxlösung zu 100 ml verdünnt. 1 ml = 20 µg. — Nach den Beleganalysen werden Biothionolgehalte von 0,05% mit einem Fehler von ± 10% bestimmt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 301—304 (1960). Sterling-Winthrop Res. Inst., Reusselaer, N.Y. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 243 (1959).

H. Garschagen

Über die Bestimmung von Nithiazide in Futtermitteln berichtet C. R. Szalkowski[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Nithiazide (1-Äthyl-3-[5-nitro-2-thiazolyl]-harnstoff) wird mit Dimethylformamid in 10 min bei 60—75° C aus den gemahlenen Proben extrahiert, in dieser Lösung auf eine Al_2O_3-Säule gegeben und daraus mit Wasser eluiert. Von 25 ml Gesamteluat werden 10 ml mit 5 ml 1 n Natronlauge und nach 10 min mit 5 ml Procainlösung (0,1%ig in 2:8 verd. Salzsäure) gemischt. Anschließend wird mit dem Kupplungsreagens (0,1%ige wäßrige Lösung von N-(1-Naphthyl)äthylendiamin · 2 HCl) auf 25 ml ergänzt und nach 15 min die Intensität der

purpurroten Lösung bei 540 nm gegen Wasser gemessen. — Die Analysenergebnisse von 20 Untersuchungen werden aufgeführt und die möglichen Ursachen für die Abweichung diskutiert.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 295—300 (1960). Chem. Div., Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. (USA). A. NIEMANN

Über die Bestimmung von 2,4,6-Trichlorphenol, das zur *Konservierung von Futtermitteln* dient, berichtet R. U. SCHENK[1]. Dabei wird das Phenol durch Wasserdampfdestillation aus dem Futtermittel oder den Tierexkrementen isoliert und anschließend durch eine modifizierte 4-Aminoantipyrin-Methode photometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise. Isolierung des Phenols.* Zu einer gewogenen Menge der Probe wird Wasser zugefügt und, wenn störende basische, neutrale oder schwach saure Stoffe (z. B. Phenol) vorhanden sind, mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Danach wird mit Phosphorsäure angesäuert und eine 2. Wasserdampfdestillation angeschlossen. Den Kühler spült man im Anschluß mit verd. alkalischer Lösung. Übermäßiges Schäumen verhindert man mit Anti-Schaummitteln, z. B. Dow-Antifoam A (Silicon). — *Phenolbestimmung.* Ein aliquoter Teil des Destillates bzw. einer neutralisierten Probelösung (bis 0,4 mg 2,4,6-Trichlorphenol in 70 ml) wird in einen 100 ml-Meßkolben gegeben. 25 ml Phosphatpuffer (siehe unten) und 0,5 ml 1%ige 4-Aminoantipyrinlösung werden zugesetzt. Man füllt mit Wasser auf etwa 95 ml auf, gibt nach Schütteln 0,25 ml 8%ige $K_3Fe(CN)_6$-Lösung zu und ergänzt zur Marke. Nach nochmaligem Schütteln läßt man wenigstens 5 min unter Vermeidung starken Lichts stehen und mißt innerhalb von 30 min bei 500—525 nm gegen eine Blindlösung. Die Phenolkonzentration entnimmt man einer Eichkurve, die man zuvor unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens aufgestellt hat. Bei sehr sorgfältiger p_H-Kontrolle schwanken die Resultate nicht mehr als 1%. — *Phosphatpuffer (0,1 m).* Man löst 13,6 g KH_2PO_4 in 500 ml Wasser, stellt das p_H mit Natronlauge auf 7,6—8,0 ein und verdünnt auf 1 l.

[1] Chemist-Analyst **49**, 14—15 (1960). Cornell Univ., Ithaca, New York (USA). R. FRESENIUS

Über die photometrische Bestimmung und den papierchromatographischen Nachweis von Trikresylphosphat (TKP) in Öl berichten A. MONTAG und H. THIEL[1]. Nach Verseifen des Öles wird das freigesetzte Kresolat mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in einen Azofarbstoff übergeführt. Unter genau gleichbleibenden Bedingungen wird stets ein reproduzierbarer Anteil des Esters verseift, so daß eine Bestimmung des TKP möglich wird. Die Messung bei 490 nm (Absorptionsmaximum) erlaubt eine Bestimmung von TKP auf ~0,1%. Der Farbstoff ist im alkalischen rotviolett und schlägt bei p_H 7,0 nach Hellgelb um. Eine weitere Charakterisierung gestattet der Vergleich der Absorptionsspektren bei definierten p_H-Werten im alkalischen und sauren Bereich. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 100 mg mit 0,2 ml Kalilauge (25 g KOH/50 ml) und 0,5—1 ml Methanol und verseift im offenen Reagensglas 4—5 min über einer kleinen Flamme, wobei zum Schluß das Methanol weitgehend abgedampft ist. Die entstandene Seife wird sofort in 5 ml Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Die abgekühlte Lösung wird mit 1,5 ml Diazolösung (siehe unten) vermischt. Nach einigen Minuten fügt man 1 ml Bariumchloridlösung (3 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$/10 ml) zum Abtrennen der Fettsäuren zu und filtriert. Das Filtrat wird gegen die aus 0,2 ml Kalilauge, 5 ml Wasser, 1,5 ml Diazolösung und 1 ml Bariumchloridlösung hergestellte und filtrierte Blindlösung bei 490 nm photometriert. Zur Aufnahme der Eichkurve werden Öle mit Zusätzen von 0,1—1,5% TKP nach obiger Vorschrift behandelt. — *Papierchromatographischer Nachweis.* Man säuert die nach obiger Vorschrift hergestellte Farblösung mit

Weinsäure an und läßt den Farbstoff auf Wolle ziehen, sodann wäscht man aus, zieht mit 1%igem Ammoniak den Farbstoff ab und engt die gewonnene Lösung ein. Der Rückstand wird mit wenigen Tropfen starkem Ammoniak aufgenommen und auf Chromatographiepapier Schl. & Sch. 2043b aufgetragen. Als Fließmittel verwendet man 2% Natriumcitrat in 5%igem Ammoniak. Es ergeben sich zwei Farbflecke, entsprechend den beiden möglichen Kupplungsprodukten mit R_f 0,06 und 0,1. Bei Verwendung von 7 n Salzsäure-Wasser-Methanol (3:4:14) entsteht ein weniger scharf umschriebener gelber Fleck bei R_f 0,5, der mit Ammoniak besprüht rot wird. Für das Leitchromatogramm stellt man den Farbstoff aus o-Kresol sinngemäß wie oben her. — *Diazolösung.* Lösung I: 0,1 g p-Nitranilin + 5 ml 25%ige Salzsäure + 95 ml Wasser; Lösung II: 5%ige wäßrige Lösung von $NaNO_2$; man mischt 10 ml von I mit 1 ml von II kurz vor Gebrauch.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Med. **14**, 85—86 (1960). Chem. Untersuchungsamt der Stadt Hagen. R. Fresenius

Trennung und Bestimmung der DDT-Isomeren. W. Kemula und A. Krzemińska[1] geben ein Verfahren an, durch Säulenchromatographie und Polarographie die im technischen DDT als wesentliche Bestandteile vorliegenden p-p'- und o-p-Isomeren quantitativ zu bestimmen. Zur chromatographischen Trennung dient eine Säule mit dem inneren Durchmesser 5,7 mm, die als stationäre Phase und gleichzeitig als Träger 3 g aufgequollenen Kautschuk (1 ml n-Heptan auf 1 g Kautschuk) enthält; bewegliche Phase ist eine 87%ige Lösung von Dimethylformamid in Wasser, die als Elektrolyt 0,05 Mol Tetraäthylammoniumjodid je Liter enthält. Auf die Säule werden 0,5 ml einer 0,015—0,025 molaren DDT-Lösung aufgebracht. Die Eluierungsgeschwindigkeit beträgt 7 ml/Std, Analysendauer 4 Std einschließlich Vorbereitung der Säule. Das Säulenmaterial wird durch das Lösungsmittel ziemlich stark angegriffen, so daß nicht mehr als eine Trennung durchgeführt werden konnte. Die Konzentration der einzelnen aus der Säule austretenden Fraktionen wird polarographisch nach dem Verfahren von W. Kemula, D. Sybilska und J. Geisler[2] bestimmt. Die Resultate sind auf etwa 5% reproduzierbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 611—616 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Inst. anorg. Chem., Univ. Warschau (Polen). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **1**, 36 (1956); vgl. diese Z. **163**, 124 (1958). H.-J. Drewitz

Zur Mikrobestimmung von Endrin ändern E. J. Skerrett und E. A. Baker[1] ein von ihnen früher zur Bestimmung von Dieldrin beschriebenes[2] photometrisches Verfahren entsprechend ab. — *Arbeitsweise.* Die benzolische Probelösung (Vorbehandlung des Benzols siehe unten) mit maximal 200 µg Endrin wird bei 60° C und 15—20 Torr zur Trockne gedampft. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1 ml Eisessig-Schwefelsäurereagens (siehe unten) und erhitzt 30 min in einem 60° C heißen Wasserbad. Danach führt man mit 5 ml Benzol sowie 5 ml Wasser in einen Scheidetrichter über und versetzt mit 2 ml 10 n Natronlauge. Nach kräftigem Schütteln wird die wäßrige Phase verworfen und die Benzolschicht mit 15 ml Wasser gewaschen. Die benzolische Lösung wird durch eine 15 mm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat filtriert, letzteres mit wenig Benzol nachgewaschen und das Filtrat bei 60° C und 15—20 Torr eingedampft. Der Rückstand wird in 0,5 ml Äthanol (siehe unten) gelöst und mit 0,1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagenslösung (Herstellung siehe [2]) versetzt. Nach 30 min führt man mit 5 ml Benzol in einen Scheidetrichter über, spült mit 1 ml Benzol nach und wäscht nacheinander mit 10 ml konz. Salzsäure, 5 ml 10 n Natronlauge, 5 ml konz. Salzsäure und 15 ml Wasser. Die benzolische Lösung wird durch wasserfreies Natriumsulfat (15 mm hohe Schicht) in einem 10 ml-Meßzylinder filtriert und mit Benzol

nachgewaschen, bis ein Volumen von 7,5 ml erreicht ist. Nach Zugabe von 2,5 ml frisch hergestellter Tetraäthylammoniumhydroxidlösung (1 ml 25%ige Tetraäthylammoniumhydroxidlösung + 24 ml Methanol) und gründlichem Mischen wird nach 1—10 min bei 440 nm photometriert. — *Reinigung von Benzol.* Man erhitzt 8—16 Std mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (1 g/l) am Rückfluß und destilliert. Das Destillat wird 2mal mit 20 ml 10 n Natronlauge (je Liter) gewaschen, 8 Std mit je 1 g Trichloressigsäure und 2,4-Dinitrophenylhydrazin (je Liter Benzol) erhitzt und erneut destilliert. Das Destillat wird je Liter mit 0,2 g Natrium-Kaliumlegierung versetzt, 8—16 Std am Rückfluß gekocht und schließlich fraktioniert destilliert. — *Eisessig-Schwefelsäurereagens.* 10 ml nach [2] behandelter Essigsäure werden mit 0,1 ml konz. Schwefelsäure versetzt. 1 ml dieser Mischung wird zu 9 ml Eisessig gegeben. — *Äthanol* wird 8 Std mit je 1 g Trichloressigsäure und 2,4-Dinitrophenylhydrazin am Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert.

[1] Analyst 85, 606—607 (1960). Res. Station Long Ashton, Bristol (England). — [2] Baker, E. A., u. E. J. Skerrett: Analyst 85, 184 (1960); vgl. diese Z. 180, 61 (1961). H. Garschagen

Zur quantitativen Bestimmung des Insecticids Thiodan empfehlen G. Zweig und T. E. Archer[1] die Anwendung der Gaschromatographie. Hierbei ist es auch möglich, die beiden Isomeren, Thiodan A und B, voneinander zu trennen und nebeneinander zu bestimmen. Eine Isomerisierung oder Zersetzung tritt bei der angewendeten Temperatur an der Kolonne nicht ein, wie am Infrarotspektrum nachgewiesen wird. — *Arbeitsweise.* 2,5—50 µl Insecticidlösung in n-Hexan mit 25 bis 500 µg Thiodan werden in die 24 Std auf 250° C vorerhitzte Kolonne (1,80 m × 0,6 cm) mit 30% Dow-11 Hochvakuumsiliconfett auf Chromosorb (35—80 mesh) eingespritzt. Der Gaschromatograph ist ein Aerograph Modell A-100-C mit 1 mV-Varian G-10-Recorder. Der Brückenstrom (Wolframhitzdrähte) beträgt 250 mA. Als Trägergas dient Helium mit einer Geschwindigkeit von 52,6 ml/min. Die Retentionszeiten betragen für n-Hexan weniger als 1 min, für Thiodan A 10,5 min und für Thiodan B 14,0 min. Unter diesen Bedingungen wird eine gute Basislinie erhalten. Die Berechnung der Konzentrationen geschieht aus der Peakfläche (Höhe × Halbwertsbreite) an Hand einer Eichkurve für je 25—500 µg Thiodan A bzw. B. Die Flächen der Isomeren sind additiv. Die so erhaltenen Gesamtwerte sind mindestens ebensogut wie die nach der infrarotspektrometrischen Methode (Messung bei 8,40 µ).

[1] J. agric. Food Chem. 8, 190—192 (1960). Pesticide Residue Res., Univ. Davis, Calif. (USA). Margot Zimmermann

Bei der Analyse herbicider Mischpräparate aus 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure und 2,3,6-Trichlorbenzoesäure läßt sich letztere nach einer von K. Gardner und K. C. Overton[1] angegebenen Arbeitsvorschrift säulenchromatographisch von der 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure und den in technischen Produkten vorkommenden Verunreinigungen abtrennen und durch Titration in nichtwäßrigem Medium mit Natriummethylat gegen Bromthymolblau als Indicator quantitativ bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Substanzmenge mit einem Gehalt von $W = 1{,}8—2{,}2$ g der wirksamen Säuren wird in 60—80 ml Wasser gelöst und nach Ansäuern mit verd. Salzsäure (1:1) 3mal mit je 30 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden 2mal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit schüttelt man mit 10 ml Äther und gibt die Ätherphase zu dem zuerst erhaltenen Extrakt. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bei 20° C mit Äther zu genau 200 ml

verdünnt. Die so hergestellte Stammlösung dient zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes und zur chromatographischen Analyse. — Zur *Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes* pipettiert man 1 ml der Stammlösung in ein Reagensglas, spült 1 min lang mit Stickstoff, gibt 1 ml Indicatorlösung (siehe unten) hinzu und titriert mit einer gegen ätherische Benzoesäurelösung eingestellten 0,01 n Natriummethylatlösung (siehe unten) bis zum Umschlag nach Grün. — *Chromatographische Analyse.* Die Säule (Länge 35 cm, lichte Weite 14 mm) wird mit Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) beschickt, das zuvor mit konz. Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 100—110° C getrocknet wurde. 25 g Kieselgur werden tropfenweise mit 12,5 ml einer Pufferlösung versetzt, die man durch Vermengen von 1 Vol.-Teil einer 2 m Dikaliumhydrogenphosphatlösung mit 1,5 Vol.-Teilen einer 2 m Natriumhydrogenphosphatlösung und Sättigen mit Isopropyläther erhält. Dieser zuerst mit 1 n Natronlauge, dann mit Wasser bis zur Neutralität gewaschene Isopropyläther dient sowohl zum Einschlämmen der Säulenfüllung als auch zum Einwaschen des Probenmaterials — 1 ml der oben beschriebenen Stammlösung — in die Säule und zur Elution der Fraktionen unter Stickstoffdruck. Die Säule wird mit 2 ml/min eluiert. Das Eluat wird in 60 Fraktionen von je 5 ml und in 2 weiteren Fraktionen von je 100 ml gesammelt. Die ersten 4 Fraktionen sind substanzfrei. Die Fraktionen 5—12 enthalten sämtliche Monochlorbenzoesäuren, die meisten Di- und Trichlorbenzoesäuren und alle Methylchlorphenoxyessigsäuren. In den Fraktionen 13—27 folgen die 2,3-Dichlor-, die 2,3,4,6-Tetrachlor- und die 2,3,5,6-Tetrachlorbenzoesäure. Die Fraktionen 28—60 enthalten die zu bestimmende 2,3,6-Trichlorbenzoesäure, außerdem die gewöhnlich nur kleinen Mengen des 2,4,6-Isomeren, das in der Regel von der 2,3,6-Verbindung noch deutlich getrennt erscheint. Die beiden 100 ml-Fraktionen enthalten die 2,6-Dichlorbenzoesäure. Die Säuregehalte der einzelnen Fraktionen werden titrimetrisch bestimmt. Die 2,6-Dichlorbenzoesäure wird abweichend von der oben angegebenen Vorschrift gegen Thymolblau (0,4%ige methanolische Lösung) titriert. Der zu bestimmende Gehalt an 2,3,6-Trichlorbenzoesäure ergibt sich aus dem Titriervolumen t und der Einwaage W zu Prozent $TBA = 45{,}1 \cdot t/W$. Die mitgeteilten Beleganalysen sind hinreichend genau und reproduzierbar. — Die *Natriummethylat-Stammlösung* bereitet man durch Auflösen von 2,5 g Natrium in 100 ml Methanol, das zuvor über Kaliumhydroxyd destilliert wurde, und durch Verdünnen der abgekühlten Lösung mit 800 ml Isopropyläther, der vorher mit Natriumhydroxyd gewaschen, dann über Natriumsulfat und zuletzt über metallischem Natrium getrocknet wurde. Nach Zusatz von weiteren 100 ml Methanol ist die Lösung etwa 0,1 n. Sie muß 2—3 Tage lang stehen und vor Kohlensäure geschützt werden. Zur Herstellung der 0,01 n Titrierlösung spült man eine Mischung aus 100 ml Methanol und 400 ml Isopropyläther 15 min lang mit Stickstoff und gibt 50 ml der 0,1 n Stammlösung hinzu. — Den *Indicator* stellt man durch Auflösen von 0,1 g Bromthymolblau in 50 ml Methanol, Zusatz von 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum Umschlag nach Grün und Zugabe von 1 l Methanol her.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 271—281 (1960). Fisons Pest Control Ltd., Analyt. Dep., Cambridge (England). H. Hartkamp

Zur Phosphorbestimmung in explosiven Präparaten [z. B. Tris-(2-chloräthyl)-phosphat in Pentaerythrit-tetranitrat, Hexahydro-1,3,5-trinitro-5-triazin, Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-5-tetrazin, Cellulosenitrat oder in 2,4,6-Trinitrotoluol] verwendet R. N. Rogers[1] die Methode der „nassen Verbrennung" nach G. F. Smith[2] mit anschließender photometrischer Phosphatbestimmung[3]. Die Genauigkeit seiner Bestimmungen liegt bei $\pm 0{,}01\%$. — *Arbeitsweise.* Eine Probemenge mit 20 bis 400 μg Phosphor wird mit 20 ml eines Gemisches aus 40 ml 70%iger Perchlorsäure und 360 ml konz. Salpetersäure unter Rückfluß zum Rauchen erhitzt. Die

abgekühlte Lösung versetzt man mit 10 ml Wasser, erhitzt noch einmal zum Rauchen, läßt abkühlen und überführt in einen 50 ml-Meßkolben. Es soll jetzt so viel Perchlorsäure anwesend sein, daß die Endlösung 0,4 m daran wird. Man verdünnt auf 25 ml, gibt 5 ml Vanadatlösung (1,17 g Ammoniummetavanadat unter Zusatz von 25 ml 8 m Perchlorsäure in Wasser zu 500 ml gelöst) und nach Durchmischen 10 ml 0,2 m Ammoniummolybdatlösung zu und füllt auf. Nach 15 min mißt man die Absorption gegen einen Reagentienblindwert bei 400 nm.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1050 (1960). Univ. of Calif., Sci. Lab., Los Alamos, N.M. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 397 (1953); vgl. diese Z. **142**, 131 (1954). — Diehl, H. C., u. G. F. Smith: Talanta (London) **2**, 209 (1959); vgl. diese Z. **174**, 448 (1960). — [3] Kitson, R. E., u. M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 379 (1944). — Quinlan, K. P., u. M. A. De Sesa: Analyt. Chemistry **27**, 1626 (1955); vgl. diese Z. **151**, 437 (1956). Klaus Brodersen

Zum qualitativen Nachweis von Mononitrotoluolen in Explosivstoffen empfehlen C. B. Hackett und R. M. Clark[1], die Nitroverbindungen nach der Methode von S. Ohkuma[2] zu den Nitrosoverbindungen zu reduzieren und diese anschließend *mit Trinatriumpentacyanoamminoferrat* zu einem gefärbten Komplex umzusetzen. — *Arbeitsweise.* 1 Tr. bzw. 10 mg Probe werden in einem trockenen Prüfröhrchen in 3 ml heißem Äthanol gelöst und mit 7 Tr. 10%iger wäßriger Calciumchloridlösung sowie 50 mg Zinkstaub versetzt. Die Mischung wird im Wasserbad 1 min gekocht, filtriert und von dem erkalteten Filtrat werden 4 Tr. in ein trockenes Teströhrchen gegeben. Man versetzt mit 2 ml dest. Wasser und 1 Tr. frisch bereiteter, 1%iger wäßriger Trinatriumpentacyanoaminoferratlösung. o-Nitrotoluol verursacht eine rosa bis rote Farbe, m-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol geben rotviolette bzw. violett-blaue Färbungen. Nitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol geben ähnliche Farbstoffe. Zur Unterscheidung der beiden letzteren Verbindungen eignet sich die von J. V. Janowski[3] angegebene Farbreaktion, welche mit Mononitroverbindungen negativ ausfällt. Nitrobenzol kann auf diese Weise nicht unterschieden werden, jedoch ist mit der Anwesenheit dieser Substanz in Explosivstoffen kaum zu rechnen.

[1] Analyst **85**, 683—684 (1960). Res. and Develop. Dept., Nobel Div., Imp. Chem. Ind. Ltd., Stevenston, Ayrshire (Schottland). — [2] J. Japan. chem. Soc. **4**, 622 (1950). — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2155 (1886). H. Garschagen

Zur quantitativen Verfolgung der Abnahme des Gehaltes an den aktiven Komponenten der Metol-Hydrochinonentwickler im Laufe ihrer allmählichen Erschöpfung empfiehlt J. Šimek[1] das folgende einfache papierchromatographische Verfahren: 50 ml des zu untersuchenden Entwicklers werden zum Schutz gegen Luftoxydation in 20 ml Eisessig pipettiert. Von dieser Lösung bringt man eine gemessene Menge aus einer Mikrobürette auf die Startlinie eines 27×35 cm-Streifens Whatman-Papier Nr. 4, trocknet mit einem elektrischen Trockner und chromatographiert dann absteigend mit einem der folgenden Lösungsmittel: n-Butanol-Eisessig-Wasser (14 : 2 : 5), n-Butanol-85%ige Ameisensäure-Wasser (18 : 2 : 5) oder Äthylacetat-Eisessig-Wasser (40 : 7 : 5). Dabei werden die aktiven Komponenten der Entwickler (Metol, Hydrochinon) von ihren bereits inaktiven Oxydationsprodukten (Hydrochinonmono- und -disulfosäure, Metolsulfonsäurederivate) glatt getrennt und zwar mit dem letztgenannten Lösungsmittel in einer bis zu 70% verkürzten Zeit. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgt mit 3%iger ammoniakalischer Silbernitratlösung, die entweder wie üblich aufgesprüht oder nach einer besonders beschriebenen Technik mittels eines damit getränkten

Zwirnfadens auf das Chromatogramm aufgetragen wird. Zur quantitativen Untersuchung wird das getrocknete Chromatogramm an den markierten Stellen in kleine Stückchen zerkleinert. Diese werden in einem Titrierkolben mit 100 ml Wasser und 10 ml Acetatpufferlösung (300 g krist. Natriumacetat + 1 ml Eisessig in 900 ml Wasser) versetzt. Zur Bestimmung von Hydrochinon bzw. Metol fügt man einen kleinen Überschuß an 0,1 n Jodlösung zu und titriert nach 1,5 min mit Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator zurück. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 0,55057 mg Hydrochinon bzw. 0,86099 mg Metolsulfat. Die Bestimmung der Sulfoderivate von Metol und Hydrochinon erfolgt auf die gleiche Art, der Jodüberschuß wird aber erst nach 10 min langer Einwirkungsdauer zurücktitriert. Die Reproduzierbarkeit der Resultate beträgt für jede der bestimmten Substanzen etwa 0,2 g/l. Diese Genauigkeit ist für die Kontrolle der regenerierten photographischen Entwickler im Betrieb der Filmlaboratorien ausreichend.

[1] Chem. Průmysl **10**, 403—407 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Elektrotechn. Fakultät, Techn. Hochsch. Prag (ČSSR). M. Hřivnáč

Den Chloridgehalt in Tabak bestimmt R. A. Nelson[1] direkt durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat (Silber- und Ag/AgCl-Elektroden). Dazu werden genau 0,5 g der feingemahlenen Tabakprobe in ein 250 ml-Becherglas eingewogen, mit 100 ml Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat (1 ml entsprechend 1 mg Chlorid) titriert. Die so erhaltenen Chloridwerte verschiedener Tabaksorten (von 0,1—3,5% Cl) werden mit denen nach der offiziellen gravimetrischen Methode[2] verglichen. Die Übereinstimmung ist gut, doch ist die Titration wesentlich schneller.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 518 (1960). Internal Revenue Service, Washington 25, D.C. (USA). — [2] Official Methods of Analysis, 8. Aufl., Washington, D. C., 1955, Sect. 6,65—6,66. E. Bankmann

Zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Tabakrauch verbessern A. Candeli, A. J. Lindsey und K. Persaud[1] die früher[2] vorgeschlagene und benutzte Methode. Die Zigaretten werden in der dazu weiter entwickelten, bereits früher bewährten Apparatur verraucht. — *Analysenverfahren.* 500 Zigaretten werden unter dem Rauchen ähnlichen Bedingungen (12 min je Stück) verascht und der Rauch in spektralreinem Cyclohexan adsorbiert. Diese Cyclohexanlösung wird abgegossen. Darauf wird die ganze Apparatur mit Aceton ausgespült, die Acetonlösung auf 50 ml eingeengt und nach Zugabe von 50 ml Cyclohexan wird bis 72° C abdestilliert und vom halbfesten Rückstand abgegossen. Dieser Rückstand wird mehrmals mit Cyclohexan extrahiert, die Extrakte werden mit den vorherigen 50 ml vereinigt. Diese Lösung und die erste Cyclohexanlösung werden getrennt verarbeitet, zunächst durch Ausschütteln mit 2 n Schwefelsäure, Wasser, 2 n Natronlauge, Wasser und Trocknung mit $CaCl_2$ (bei Emulsionsbildung KCl-Zusatz). Die auf 10 ml eingeengte Lösung wird auf einer 10—12,5 cm langen Säule mit aktivem Al_2O_3 (Peter Spence, Typ H, 100—200 mesh) in etwa 200 Fraktionen je 3 ml vorgetrennt. Eluierungsmittel ist Cyclohexan. Durch Aufnahme der UV-Spektren zwischen 250 und 500 nm gelingt es, diese Fraktionen zu Gruppen (meist 2—3) zusammenzufassen, die durch eine Nachchromatographie in einzelne Bestandteile aufgetrennt werden. Die Wirksamkeit der Trennung kann gut überblickt werden, wenn man Parallelchromatographien auf Säulen verschiedener Aktivität durchführt (p_{H_2O} entsprechend einer 50%igen und einer 70%igen

Schwefelsäure). Bei der quantitativen Auswertung der UV-Spektren wird die „baseline"-Technik[2] angewandt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 458—461 (1960). Sir John Cass College, Chem. Dpt., London (England). — [2] LINDSEY, A. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 175 (1959); **21**, 101 (1959); vgl. diese Z. **172**, 436 (1960); **175**, 80 (1960). — COMMINS, B. T., R. L. COOPER u. A. J. LINDSEY: Brit. J. Cancer **8**, 296 (1954). — COOPER, R. L., u. A. J. LINDSEY: Brit. J. Cancer **9**, 304 (1955). H.-J. DREWITZ

---

4. Analyse von biologischem Material

In Ergänzung zu ihrem Urinfarbtest[1] zum Nachweis von Phenothiazinverbindungen teilen I. S. FORREST und F. M. FORREST[2] mit, daß dieser „FPN"-Test zwar keine falschen negativen Ergebnisse anzeigt, daß aber bei schwach positiver Reaktion Störungen vorkommen können, die bei Kranken mit gestörtem Stoffwechsel durch folgende Stoffe verursacht werden können: PAS (> 6 g/Tag), Steroide, Ketone, Phenol-, Indol- oder Hydroxylderivate von Pyridin.

[1] Clin. Chemistry **6**, 11 (1960); vgl. diese Z. **179**, 77 (1961). — [2] Clin. Chemistry **6**, 362—363 (1960). Vet. Administ. Hosp., Brockton, Mass. (USA).

B. ROSSMANN

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Normetanephrin und Metanephrin im Harn gibt J. PISANO[1] an. Die beiden O-Methylderivate der Catechinamine sind bekanntlich wesentliches Stoffwechselendprodukt dieser Amine und bei Phaeochromocytom im Harn stark vermehrt, so daß ihre vermehrte Ausscheidung direkt ein Indiz für diese Krankheit ist. Verf. arbeitet ein Verfahren aus, bei dem beide O-Methylderivate nach vorheriger Hydrolyse ihrer Konjugate mit Perjodat zu Vanillin oxydiert werden, das photometrisch bei 350 bzw. 360 nm bestimmt wird. Von untersuchten ähnlichen Substanzen stört mitunter eine bei 333 nm absorbierende Verbindung, wobei es sich wahrscheinlich um das Oxydationsprodukt von p-Octopamin handelt. — *Ausführung.* 10 ml eines mit Toluol oder mit Säure versetzten 24 Std-Harnes stellt man, eventuell nach Filtration, mit 6 n Salzsäure auf p_H 0,9 ein, erhitzt im bedeckten Reagensglas 20 min im siedenden Wasserbad, kühlt, stellt mit n Natronlauge auf p_H 6,0—6,5 ein und verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ml. Zur Chromatographie verwendet man eine 1×5 cm-Säule aus Amberlite CG 50, Na^+-Form, 200 mesh, p_H 6,0—6,5 (siehe unten), die man mit 15 ml Wasser wäscht. Dann läßt man die Lösung (~ 20 ml) mit 0,5 ml/min durchlaufen, wäscht mit 15—20 ml Wasser und eluiert mit 10 ml 4 n Ammoniak. Das Eluat füllt man auf 10,0 ml auf und benutzt 2mal je 4,0 ml zur Bestimmung, indem man die eine Portion mit 0,1 ml 2,0%iger Natriumperjodatlösung (1 Monat bei 3° C haltbar) versetzt, die andere als Blindansatz mit 0,1 ml Wasser. Ein Reagensblindansatz aus 4,0 ml 4 n Ammoniak + 0,1 ml Perjodatlösung läuft ebenfalls mit. Man mißt die Extinktion bei 350 und 360 nm und vergleicht mit einer ebenso behandelten Standardlösung von 100 mg der O-Methylderivate in 1 l Wasser (bei 3° C einige Wochen haltbar). Vanillin ist eindeutig vorhanden, wenn das Verhältnis der Extinktionen bei 360 und 350 nm gleich dem der Standardlösung ist. Liegt ein Absorptionsmaximum bei 333 nm vor, benutzt man zur Berechnung die Extinktion bei 360 nm. — *Austauscher.* Man behandelt das Harz mit 3 Teilen Wasser + 2 Teilen 10 n Natronlauge, wäscht mehrmals mit Wasser, verrührt mit 5 Teilen 6 n Salzsäure, wäscht wieder mit Wasser, stellt wie oben die Na^+-Form her, die man mit der gleichen Menge Wasser verrührt und mit Eisessig auf p_H 6,0—6,5 einstellt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 406—414 (1960). Lab. clin. Biochemistry, National Hearth Inst., Bethesda, Md. (USA). E. MÜLLER, Würzburg

Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Diäthylstilböstrol berichten J. M. Goodyear und N. R. Jenkinson[1]. Alkoholische Lösungen, die 0,2—0,6 µg Diäthylstilböstrol enthalten, geben bei Anregung mit Licht von 360 nm ein Fluorescenzmaximum bei 435 nm, macht man alkalisch, regt jetzt bei 410 nm an, so wandert das Maximum nach 525 nm. Beide Fluorescenzmaxima sind lineare Funktionen der Konzentration. Die Verschiebung 435 → 525 nm unter obigen Bedingungen ist charakteristisch für Diäthylstilböstrol. Die Methode soll für *Gewebe* ausgearbeitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1203—1204 (1960). Control Div., Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA). E. Müller, Würzburg

Die Trennung von Cholesterin und Cholesterylestern führen Č. Michalec und J. Strašek[1] papierchromatographisch durch. — *Arbeitsweise.* Whatman-Papier Nr. 3 (15×30 cm) wird durch eine 0,5%ige Lösung von Paraffinöl in Äther (bzw. Chloroform oder Benzol) gezogen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels trägt man die Probe (50—100 µg je Komponente) auf und entwickelt nach der aufsteigenden Methode mit der mobilen Phase Essigsäure, gesättigt mit Paraffinöl (5—6 Std) oder Essigsäure-Chloroform-Paraffinöl (80:15:5) (3—4 Std). Nach Trocknen des Chromatogramms bei 80—90° C werden die gesättigten Ester mit Phosphorwolframsäure (10%ige Lösung in Äthanol) oder mit Antimon(III)-chlorid (50%ige Lösung in Eisessig) nachgewiesen. Bei ungesättigten Verbindungen zieht man das Chromatogramm durch eine 1%ige Permanganatlösung und entfernt den Überschuß sofort mit Wasser. Man kann auch eine 1%ige Lösung von Jod in Methanol benützen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 254—257 (1960). Lab. f. Protein-Metabolismus und Proteosynthese, Univ., Prag und Forsch.-Inst. f. Endokrinolog., Prag (ČSSR). G. Kainz

Die Bestimmung der Carboxymethylcellulase-Aktivität an Präparaten verschiedener Herkunft mit verschiedenen Reagentien führen G. L. Miller, R. Blum, W. E. Glennon und A. L. Burton[1] unter Anwendung bekannter Methoden[2–4] durch. Man läßt das Ferment auf Carboxymethylcellulose einwirken und bestimmt die entstehenden reduzierenden Zucker mit Jod-Jodkalium[4] oder besser mit Dinitrosalicylsäure. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Aktivität sich je nach Herkunft der Präparate stark unterscheidet (zur Verwendung kommen Präparate aus *Myrothecium verrucaria, Trichoderma viride, Penicillium pusillum, Pestalotiopsis westerdijkii* und *Basidiomycete*). — *Arbeitsweise.* Man gibt 1 ml Enzymlösung und 1 ml Substrat (siehe unten) zusammen, schüttelt um und erwärmt 20 min auf 50° C. Man kühlt unter fließendem Wasser ab, setzt 3 ml Dinitrosalicylsäure-Reagens (siehe unten) zu, kehrt 5mal um, erwärmt 15 min im siedenden Wasserbad und mißt die Absorption nach dem Abkühlen bei 640 nm. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen, die mit Glucoselösungen aufgestellt wird. — Eine *Carboxymethylcellulase-Einheit* wird definiert als die Aktivität einer Enzymmenge/ml, die soviel reduzierenden Zucker abspaltet, wie 1 mg Glucose entspricht, das man 20 min bei 50° C mit 1 ml 1%iger Carboxymethylcellulose, gelöst in 0,1 m Citratpuffer p_H 5, inkubiert hat. — *Substratlösung.* Man löst 44,8 g Hercules 50T Carboxymethylcellulose im Homogenisator bei 90° C in 2800 ml Wasser. Man läßt abkühlen, setzt 800 ml 0,5 m Puffer (35 g Citronensäure · H_2O und 98 g Natriumcitrat · $2H_2O$ zu 1 Liter in Wasser gelöst), 0,4 g Merthiolat und 0,4 g Glucose zu und verdünnt auf 4 l. Man bewahrt die Lösung bei 4° C auf. — *Dinitrosalicylsäure-Reagens.* Man löst 40 g Dinitrosalicylsäure, 8 g Phenol, 2 g

Natriumsulfit und 800 g Rochelle-Salz[5] in 2 l 2%iger Natronlauge und verdünnt auf 4 l.

[1] Analyt. Biochem. (N. Y.) **1**, 127—132 (1960). Pioneering Res. Div., Natick, Mass. (USA). — [2] Reese, E. T., R. G. H. Siu u. H. S. Levinson: J. Bacteriol. **59**, 485 (1950). — [3] Jermyn, M. A.: Australian J. Sci. Res. Ser. B **5**, 409 (1952). — [4] Miller, G. L., u. A. L. Burton: Analyt. Chemistry **31**, 1790 (1959); vgl. diese Z. **176**, 143 (1960). — [5] Miller, G. L.: Analyt. Chemistry **31**, 426 (1959); vgl. diese Z. **172**, 441 (1960). Ursula Baumann

Eine spektrophotometrische Bestimmung von Chymotrypsin, Trypsin und Thrombin, die auf der Methode von G. W. Schwert und Y. Takenaka[1] aufbaut, bei der aber andere Substrate verwendet werden, beschreibt B. C. W. Hummel[2]. Man kann auf diese Art Spuren von Trypsin neben Chymotrypsin und umgekehrt nachweisen. Zur *Bestimmung von Trypsin und Thrombin* verwendet man *α-p-Toluolsulfonyl-L-arginin-methylester-hydrochlorid* (TAME · HCl), zur *Bestimmung von Chymotrypsin N-Benzoyl-L-tyrosinäthylester* (BTEE) als Substrat. — *Arbeitsweise.* Man gibt in zwei 1 cm-Quarzküvetten 3,00 ml Substratlösung und setzt der einen 150 µl Wasser (Kontrolle), der anderen 150 µl wäßrige Enzymlösung zu. Man rührt 5—10 sec um und mißt die Absorption in 30 sec-Intervallen, hier in einem Beckman DU-Spektrophotometer, das durch einen Thermostaten auf 30 ± 0,1° C eingestellt ist. 1. *Bestimmung von Chymotrypsin.* Man verwendet eine $5 \cdot 10^{-4}$ m BTEE-Lösung in Tris-Puffer I (siehe unten) als Substrat und mißt bei 256 nm. Die Hydrolyse ist der Enzymkonzentration im Bereich zwischen 0,5 und 3,0 µg/ml proportional. Die spezifische Hydrolysengeschwindigkeit liegt bei 0,14 mol/min/µg Enzym/ml. 2. *Bestimmung von Trypsin.* Man verwendet eine $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ m molare TAME · HCl-Lösung in Tris-Puffer II (siehe unten) und mißt bei 247 nm. Die Hydrolyse ist der Enzymkonzentration zwischen 0 und 0,15 µg/ml proportional. Die spezifische Hydrolysengeschwindigkeit liegt bei 0,86 µmol/min/µg Enzym/ml bei 0,15 µg Enzym/ml. 3. *Zur Bestimmung vom Thrombin* verwendet man dieselbe Substratlösung wie beim Trypsin und mißt bei derselben Wellenlänge. Die Hydrolyse ist der Enzymkonzentration bis zu 20 µg/ml proportional. Die spezifische Hydrolysengeschwindigkeit liegt bei 0,0038 µmol/min/µg Enzym/ml bei 20 µg Enzym/ml. — *Tris-Puffer I.* Man löst 10,55 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in 250 ml 0,2 m Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan-Pufferlösung, stellt mit Salzsäure auf p_H 7,8 ein, verdünnt auf 1 Liter und gibt 432 ml Methanol zu. — *Tris-Puffer II.* Man löst 1,47 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in 200 ml Tris-Puffer, stellt die Lösung auf p_H 8,1 ein und verdünnt auf 1 Liter.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **16**, 570 (1955); vgl. diese Z. **151**, 234 (1956). — [2] Canad. J. Biochem. **37**, 1393—1399 (1959). Food and Drug Labs., Dep. of National Health and Welfare, Ottawa, Ontario (Canada). Ursula Baumann

Ein Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Peroxydasen auf Pherogrammstreifen geben H. F. Linskens und J. A. M. Schrauwen[1] an. Pflanzliche Fermentextrakte (0,1 ml z. B. aus Weizenkeimlingen) lassen sich mit 110 V bei p_H 4,6 und 6° C in 14—16 Std papierelektrophoretisch mit Acetatpuffer (49 Teile 0,2 m Natriumacetatlösung + 51 Teile 0,2 m Essigsäure) gut auftrennen. Die lufttrockenen Streifen besprüht man mit folgender frisch zu bereitenden Lösung A: 2 ml 0,2 m Natriumacetatlösung + 0,25 ml Lösung B + 0,1 ml 0,005 m Mangansulfatlösung, der man kurz vor Gebrauch 0,1 ml Wasserstoffperoxydlösung (0,1 ml 30%iges Perhydrol + 25 ml quarzdestilliertes Wasser) zusetzt. Zweckmäßigerweise stellt man die Lösung A vor dem Peroxydzusatz mit Natriumacetat auf p_H 4,6 ein. Lösung B: unter Erwärmen auf 30—40° C löst man 50 mg Benzidin und 135 mg

Guajacol in 25 ml 10%iger Essigsäure. (Bei 1—3° C etwa 4 Wochen haltbar, ein etwaiger Niederschlag läßt sich ohne Wirkungsminderung abzentrifugieren.) Nach 5 min ist unter Vermeidung direkter Beleuchtung die Peroxydase rot gefärbt. Die stark p_H-abhängige Färbung bleibt länger als 24 Std bestehen. Zur Bestimmung eluiert man das Fleckareal mit Alkohol-Chloroform (1:9) etwa 30 sec und mißt die Extinktion bei 510 nm gegen einen Blindansatz unter Verwendung einer empirischen Eichkurve.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 578 (1959). Botan. Lab., Univ. Nijmegen (Niederlande). E. Müller, Würzburg

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Plasmaamylase geben R. W. Marsters, T. D. Kinney und K. Y. Lin[1] an. Es handelt sich um eine Anpassung der Methode von V. C. Myers, A. H. Free und E. E. Rosinski[2] an Mikrobedingungen. Das Prinzip beruht auf der Pikrinsäurereduktion und photometrischen Auswertung des Reduktionsproduktes (Pikraminsäure). Nach Ermittlung optimaler Bedingungen ergibt sich ein Verfahren, bei dem man bei kleinen Laboratoriumstieren (Ratte) mit 0,02 ml Plasma auskommt, während man bei Kindern wegen der niedrigen Amylasekonzentration 0,3 ml benötigt. Bei exakter Einhaltung der Vorschrift, besonders der Inkubationszeit, sind die Werte reproduzierbar. — *Ausführung.* In 3 Reagensgläser (16×125 mm), A, B, C gibt man 2 ml 0,75%ige Stärkelösung (siehe unten), 2 ml 0,2 m Phosphatpufferlösung und 1 ml 0,25 m Natriumchloridlösung. Nach Mischen stellt man die Gläser zum Vorwärmen etwa 5 min in ein Wasserbad von 40° C. A und B beschickt man mit je 0,02 ml (Ratten) bzw. 0,3 ml (Kinder) Oxalat- oder Heparinplasma und beläßt von diesem Augenblick an genau 15 min im Wasserbad (40° C), nimmt die Gläser heraus, gibt in A, B und C je 0,5 g trockne Pikrinsäure und stellt unter Schütteln damit eine gesätt. Lösung her, wobei noch Bodenkörper bleibt. In C gibt man erst jetzt 0,02 bzw. 0,3 ml Plasma und schüttelt gut. Jeden Ansatz filtriert man (Whatman Nr. 2) in ein Reagensglas obiger Ausmaße. 1 ml Filtrat pipettiert man in 13×100 ml-Gläser, die bei 5,0 ml markiert sind, versetzt mit 1 ml 15%iger Natriumcarbonatlösung, mischt und stellt für 20 min in ein siedendes Wasserbad. Hier läuft gleichzeitig ein Ansatz aus 1 ml gesätt. Pikrinsäure und 1 ml Glucosestandardlösung (siehe unten) mit. Man läßt einige Minuten abkühlen, füllt mit Wasser zur Marke (5,0 ml) auf und mißt bei 540 nm gegen einen Blindansatz von Pikrinsäure. — *Berechnung.* [(Mittelwert aus A und B) — C] × (100/0,02 bzw. 0,3) × 5,02 × K = E/100 ml Plasma; darin ist K der gemessene Glucosestandardwert. Normalwerte beim Mensch n betragen 120—260 E/100 ml, bei Ratten 8000 bis 13000 E/100 ml. — *0,75%ige Stärkelösung.* Man suspendiert 7,5 g lösliche Stärke nach Lintner in etwa 60 ml Wasser, gießt langsam unter Rühren etwa 600 ml kochendes Wasser ein, kocht unter Rühren genau 1 min und gibt dann 1,350 g Hydroxybenzoesäuremethylester (Methyl Parasept) und 0,270 g entsprechenden Propylester (Propyl Parasept) hinzu. Nach Abkühlen füllt man zu 1 Liter auf. Bei 5° C 1 Monat haltbar. — *0,2 m Phosphatpufferlösung.* In etwa 600 ml Wasser löst man 7,62 g wasserfreies Kaliumdihydrogenphosphat, löst darin 20,45 g Dinatriumhydrogenphosphat, füllt zu 1 Liter auf und stellt, falls erforderlich, auf p_H 7,2 ein. — *Glucosestandardlösung.* 200 mg wasserfreie Glucose füllt man mit gesätt. Pikrinsäurelösung zu 1 Liter auf.

[1] Clin. Chemistry **6**, 130—139 (1960). Dpt. Pathology, Western Res. Univ. School Med., Metropolit. Gen. Hospital, Cleveland, Ohio (USA). — [2] J. biol. Chemistry **154**, 39 (1944). E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung von Riboflavin und seiner Coenzyme in tierischen Geweben berichten P. Cerletti und P. Ipata[1]. In Weiterentwicklung früherer Untersuchun-

gen[2–4] gelingt es Verff., unter Umgehung proteolytischer Spaltung der Gewebe und unter Vermeidung der Benzylalkoholextraktion, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Bestimmung in 3—4 Std nach dem Tode des Tieres durchgeführt werden kann. Die wesentlichen Schritte sind: Homogenisieren in 0,03 m Phosphatpufferlösung von p_H 6,8; 12 min Erhitzen auf 80° C; Zentrifugieren mit 18000 g bei 0° C; Aufteilen des Überstandes in mehrere Fraktionen, von denen eine an Amberlite IRC 50, H^+-Form, adsorbiert und mit Wasser eluiert wird, während einige unbehandelt bleiben und andere mit 0,5 n Salzsäure hydrolysiert werden. Man mißt die Fluorescenz der verschiedenen Proben und erhält nach der angegebenen Berechnungsformel Riboflavin, Flavinadenindinucleotid und Flavinmononucleotid in Mikrogramm je Gramm Frischgewebe. Die Resultate stimmen mit denen anderer Methoden zufriedenstellend überein.

[1] Biochemic. J. **75**, 119—124 (1960). Inst. biol. Chem., Univ. Rom, und Nat. Res. Council Unit for Enzym Studies (Italien). — [2] Cerletti, P., G. Montesi u. N. Silipandi: Arch. Sci. biol., Bologna, **41**, 554 (1957). — [3] Cerletti, P., u. N. Silipandi: Arch. Biochem. Biophysics **76**, 214 (1958). — [4] Cerletti, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 243 (1959). E. Müller, Würzburg

---

5. Toxikologische Analyse

Die Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung von Organextrakten in 4 Vergiftungsfällen (*Tofranil, Parathion + Endrin, Nicotin + Parathion* und *Pentymal + Disulfiram + Äthanol*) beschreiben A. R. Alha, V. Tamminen, A.-L. Mukula, E. Levonen, A. Ruohonen und E. Salomaa[1]. Zur Isolierung der Substanzen wurde Aceton verwendet. Die Identifizierung wird auch durch die üblichen chemischen Nachweismethoden gesichert.

[1] Arch. Toxikol. **18**, 347—358 (1960). Inst. f. gerichtl. Med., Univ. Helsinki (Finnland). Ursula Baumann

Anwendung der Gaschromatographie in der toxikologischen Analyse. Nach einer einführenden Erörterung der Vorteile von gaschromatographischen Methoden in der forensischen Chemie schildert G. Machata[1] 2 Vergiftungsfälle mit Paraldehyd und Terpentinöl, die auf diese Weise geklärt werden konnten. Beim *Nachweis von Paraldehyd* wurden je 200 g Organmaterial wasserdampfdestilliert. 100—200 ml Destillat wurden mit Äther etwa 4 Std extrahiert, der Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und auf 1—5 ml eingedampft. 5—10 μl wurden in eine auf 100° C erhitzte Perkin Elmer-Säule C mit Siliconöl (serienmäßiger Gaschromatograph von Perkin Elmer Modell 116) aufgegeben. Als Trägergas diente Stickstoff oder Wasserstoff mit 1,5 atü. Zum *Nachweis des Terpentinöls* wurde ebenfalls wasserdampfdestilliert, das Destillat (100 ml) 2mal mit n-Pentan ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 50 μl eingedampft. Die Trennung wurde ebenfalls an der Säule C (2 m lang) bei 130° C mit 1,7 atü ausgeführt. An Hand der gut aufgetrennten Komponenten konnte der Nachweis eines ganz bestimmten Terpentinöls geführt werden.

[1] Arch. Toxikol. **18**, 338—346 (1960). Inst. gerichtl. Med., Univ. Wien (Österreich). Margot Zimmermann